

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
"КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО**

Факультет інженерно-хімічний

Кафедра хімічного, полімерного та силікатного машинобудування

Рівень вищої освіти другий (магістр)

Спеціальність 131 Прикладна механіка

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри
О. В. Гондляр

«__» _____ 2020 р

ЗАВДАННЯ
на магістерську дисертацію студенту
Коротун Катерина Миколаївна
(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема дисертації Визначення фізичних властивостей сипких та наноструктурних матеріалів
науковий керівник дисертації Карвацький Антон Янович д.т.н., проф.,
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом по університету від «16» березня 2020 р. № 865-с

2. Строк подання студентом дисертації _____ -

3. Об'єкт дослідження: механічні властивості сипких та наноструктурних матеріалів

4. Предмет дослідження:

5. Перелік завдань, які потрібно розробити: 1) Проаналізувати сучасний стан і тенденції розвитку теоретично-експериментальних досліджень фізичних властивостей сипких та наноструктурних матеріалів, обґрунтувати вибір методів дослідження. 2) Сформулювати математичну постановку екстремальної зворотної коефіцієнтної задачі теплопровідності (ЗКЗТ), яка дає змогу одночасно відновлювати дві теплофізичні властивості (коефіцієнт теплопровідності і ізобарну масову теплоємність). На базі методу скінченних різниць (МСР) розробити числову методику розв'язання ЗКЗТ та відповідне програмне забезпечення (ПЗ) у середовищі Mathcad. 3) Виконати тестування розробленої числової методики розв'язання ЗКЗТ на експериментальних даних квазістаціонарного методу коаксіальних циліндрів, отриманих під час дослідження сипких матеріалів. Провести порівняння відновлених значень теплофізичних коефіцієнтів з експериментом. 4) На основі дискретно-континуальних уявлень про сипке середовище сформулювати зворотну задачу механотермічного стану циліндричного шару сипкого матеріалу довільного матеріального та гранулометричного складу для визначення його ефективних теплофізичних властивостей та розробити відповідну методику та алгоритм її розв'язання. 5) Проаналізувати та уточнити формулювання лінійних і нелінійних співвідношень для визначення параметрів структурної механіки ОБНТ на основі енергетичних потенціалів та силових коефіцієнтів молекулярної механіки. На базі методу скінченних елементів (МСЕ) розробити числові моделі для дослідження модуля пружності ОБНТ різної хіральності та типорозміру у вигляді макросів на мові програмування APDL ANSYS Mechanical APDL. 6) Розробити числову модель полімерної тари та виконати числовий аналіз її міцності для випадку наномодифікованого армованого полімеру та порівняти з результатами, отриманими для інших конструкційних матеріалів.

6. Орієнтовний перелік ілюстративного матеріалу: плакати, що включають: загальну характеристику дисертації, математичні моделі ЗКЗТ і континуально-дискретні моделі сипких матеріалів, алгоритми розв'язання задач, методи структурної механіки для визначення механічних властивостей наноструктурних матеріалів, числові моделі, фізичні властивості сипких, наноструктурних і композитних полімерів, верифікація числових моделей, рекомендації щодо впровадження в пакувальну галузь функціоналізованих полімерів, числовий аналіз міцності пакувальної тари, висновки.

7. Орієнтовний перелік публікацій: 2 статті у фахових виданнях України, 1 стаття у міжнародному фаховому виданні, 6 тез доповідей на всеукраїнських науково-технічних конференціях, 1 патент України на корисну модель.

8. Консультанти розділів дисертації


| Розділ | Прізвище, ініціали та посада консультанта | Підпис, дата | |
|------------------|---|----------------|------------------|
| | | завдання видав | завдання прийняв |
| заявка на патент | Мікульонок І.О. проф. | 03.12.2018 | 22.03.2019 |

9. Дата видачі завдання 01.09.2018

Календарний план

| № з/п | Назва етапів виконання магістерської дисертації | Строк виконання етапів магістерської дисертації | Примітка |
|-------|--|---|----------|
| 1 | Аналіз літературних і патентних джерел з проблематики дисертації. Формулювання завдань теоретичних досліджень. | 01.09.2018-01.12.2018 | виконано |
| 2 | Підготовка розділу 1 дисертації, 1 теза | 03.02-20.03.2019 | виконано |
| 3 | Розробка математичної моделі ЗКЗТ, розробка числової методики розв'язання задачі, виконання розрахунків, підготовка розділу 2, 1 стаття, 1 теза | 01.09.2019-15.12.2019 | виконано |
| 4 | Розробка континуально-дискретної моделі сипких матеріалів, розробка алгоритму розв'язання задачі, виконання розрахунків, підготовка розділу 3, 1 стаття, 2 тези | 01.02.2019-01.12.2019 | виконано |
| 5 | Підготовка і подача заявки на патент, 1 теза | 03.12-22.03.2019 | виконано |
| 7 | Визначення механічних властивостей наноструктурних матеріалів на основі методів структурної механіки, розробка макросів, виконання розрахунків, підготовка розділу 4, 1 стаття, 2 тези | 01.02.2019-01.06.2019 | виконано |
| 8 | Підготовка розділу 5, 1 теза | 01.02-10.03.2020 | |
| 9 | Підготовка стартапу проекту, розділ 6 | 01.09.2020 | виконано |
| 10 | Числовий аналіз НДС зразків полімерних композитів | 01.03.2020-20.03.2020 | виконано |
| 11 | Формулювання висновків, підготовка презентації дисертаційної роботи | 01.04.2020-20.04.2020 | виконано |

Студент


(підпис)

К.М. Коротун

(ініціали, прізвище)

Науковий керівник дисертації

(підпис)

А.Я. Карвацький

(ініціали, прізвище)

РЕФЕРАТ

УДК 621.6.07:621.64-026.722-036.5

Магістерська дисертація «Визначення фізичних властивостей сипких та наноструктурних матеріалів» / К. М. Коротун. КПІ ім. Ігоря Сікорського; н.керівник А. Я. Карвацький. Робота містить: __ с., 27 рис., 17 табл., 1 дод., 97 посилань.

Об'єкт дослідження: фізичні властивості сипких та наноструктурних матеріалів.

Предмет дослідження: залежності ефективних значень теплофізичних та механічних властивостей сипких, наноструктурних та наномодифікованих композитних матеріалів залежно від гранулометричного складу та істинних властивостей компонентів зазначених матеріалів.

Мета роботи полягає у дослідженні ефективних фізичних властивостей сипких, наноструктурних та наномодифікованих композитних матеріалів.

Результати роботи та їх новизна. У результаті виконаних у дисертації досліджень вперше отримані такі наукові результати:

- 1) Обґрунтування застосування зворотної коефіцієнтної задачі теплопровідності для одночасного визначення коефіцієнта теплопровідності і ізобарної масової теплоємності сипких матеріалів різного гранулометричного складу.
- 2) Алгоритм визначення ефективних значень теплофізичних властивостей сипких матеріалів довільного матеріального та гранулометричного складу, що побудований на основі дискретно-континуальних уявлень про сипке середовище.
- 3) Верифікація розроблених числових моделей для визначення ефективних значень фізичних властивостей сипких та наноструктурних матеріалів за допомогою порівняння результатів розрахунків з відповідними теоретично-експериментальними даними інших авторів. Встановлено такі значення похибок визначення фізичних властивостей: для коефіцієнта теплопровідності і масової ізобарної теплоємності в інтервалі зміни температури до 950 °С за результатами розв'язку ЗКЗТ складає 0,46 % і 1,63–10,77 % відповідно; для теплофізичних

властивостей за даними розв'язку дискретно-континуальної задачі структурної механіки не перевищує 0,8–9,0 %; для модуля пружності ОБНТ – не перевищує 0,08–5,1 %, що є цілком прийнятним для проведення інженерних розрахунків.

- 4) Теоретичні дослідження ефективних значень фізичних властивостей сипких та наноструктурних матеріалів, що включають модуль пружності, коефіцієнт теплопровідності та масову ізобарну теплоємність.

Практичне значення одержаних результатів полягає у такому:

- 1) Розроблено комплекс інструментів у вигляді числових методик, алгоритмів, ПЗ та числових моделей для дослідження ефективних значень фізичних властивостей сипких, наноструктурних та наномодифікованих композитних матеріалів з полімерною матрицею, армованою функціоналізованими вуглецевими нанотрубками.
- 2) За результатами наукових досліджень отримано патент України на корисну модель № 137451 U, що включає спосіб (алгоритм) визначення ефективних значень теплофізичних властивостей сипкого матеріалу.
- 3) Розроблено рекомендації щодо впровадження в пакувальну індустрію наномодифікованих армованих полімерів.
- 4) Результати дисертаційної роботи заплановано використати в навчальному процесі кафедри хімічного, полімерного та силікатного машинобудування КПІ ім. Ігоря Сікорського під час викладання дисциплін «Механіка суцільних середовищ», «Наукова робота за темою магістерської дисертації» для спеціальності «131 - Прикладна механіка», спеціалізації «Інжиніринг, комп'ютерне моделювання та проектування обладнання пакування».

За темою дисертації опубліковано 10 друкованих праць, у тому числі 3 наукові статті у науковому фаховому виданні України категорій А і Б, 6 тез доповідей у збірниках доповідей конференцій, 1 патент України на корисну модель.

СИПКІ МАТЕРІАЛИ, ВУГЛЕЦЕВІ НАНОТРУБКИ, ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИЙ ПОЛІМЕР, ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ, ЧИСЛОВЕ МОДЕЛЮВАННЯ, НАПРУЖЕНО-ДЕФОРМОВАНИЙ СТАН, ПАКОВАННЯ, ТАРА.

ABSTRACT

UDK 621.6.07:621.64-026.722-036.5

Master's thesis "Determination of physical properties of bulk and nanostructured materials" / K. M. Korotun. Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute; scientific director A. Ya. Karvatskii. The manuscript contains: __ p., 27 fig., 17 tabl., 1 appendix, 97 reference.

Object of research: physical properties of bulk and nanostructured materials.

Subject of research: dependence of the effective values of the thermophysical and mechanical properties of the bulk, nanostructured and nanomodified composite materials depending on the particle size distribution and the true properties of the components of these materials.

The objective of the work is to study the effective physical properties of bulk, nanostructured and nanomodified composite materials.

The results of the work and their originality. As a result of the research carried out in the dissertation, the following scientific results were obtained for the first time:

- 1) .Substantiation of application of inverse coefficient of thermal conductivity problem for simultaneous determination of coefficient of thermal conductivity and isobar mass heat capacity of bulk materials of different particle size distribution.
- 2) . An algorithm for determining the effective values of the thermophysical properties of bulk materials of arbitrary material and particle size distribution, which is built on the basis of discrete-continuous representations of the bulk medium.
- 3) . Verification of developed numerical models to determine the effective values of the physical properties of bulk and nanostructured materials by comparing the results of calculations with the corresponding theoretical and experimental data of other authors. The following values of errors of determination of physical properties are established: for the coefficient of thermal conductivity and mass isobaric heat capacity in the interval of change of temperature up to 950 °C according to the results of the solution of the PCTT it makes 0,46% and 1,63-10,77% respectively; for thermophysical properties according to the solution of the discrete-continuous problem of structural mechanics does not exceed 0,8-9,0%; for the modulus of

elasticity of the TSTC – does not exceed 0.08-5.1%, which is quite acceptable for engineering calculations.

- 4) Theoretical studies of the effective values of the physical properties of bulk and nanostructured materials, including the modulus of elasticity, the coefficient of thermal conductivity and mass isobaric heat capacity.

The practical significance of the results obtained is as follows:

- 1) . A set of tools was developed in the form of numerical techniques, algorithms, software and numerical models to study the effective values of the physical properties of bulk, nanostructured and nanomodified composite materials with a polymer matrix reinforced by functionalized carbon nanotubes.
- 2) . According to the results of scientific research, a patent of Ukraine for utility model No. 137451 U was obtained, which includes a method (algorithm) for determining the effective values of the thermophysical properties of the bulk material.
- 3) . Recommendations on the introduction of nanomodified reinforced polymers in the packaging industry have been developed.
- 4) . It is planned to use the results of the dissertation in the educational process of the Department of Chemical, Polymeric and Silicate Mechanical Engineering of the KPI named after Igor Sikorsky during the teaching of the disciplines "Mechanics of Solid Environments", "Scientific Work on the Thesis of Master's Thesis" for the specialty "131-Applied Mechanics" computer modeling and design of packaging equipment ».

Ten printed works were published on the topic of the thesis, including 3 scientific articles in the scientific professional publication of Ukraine, 6 theses of reports in the conference report collections, and 1 patent of Ukraine for the utility model.

Keywords: BULK MATERIALS, CARBON NANOTUBES, FUNCTIONAL POLYMER, PHYSICAL PROPERTIES, NUMERICAL SIMULATION, STRESS-STRAIN STATE, PACKAGING, TARA.

ЗМІСТ

| | |
|---|----|
| ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І | |
| ТЕРМІНІВ | 11 |
| ВСТУП | 15 |
| 1 СУЧАСНИЙ СТАН ПИТАННЯ ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИЧНИХ | |
| ВЛАСТИВОСТЕЙ СИПКИХ ТА НАНОСТРУКТУРНИХ | |
| МАТЕРІАЛІВ | 21 |
| 1.1. Теоретичні методи | 26 |
| 1.1.1. Методи дослідження сипких матеріалів | 26 |
| 1.1.2. Методи дослідження наноструктурних матеріалів | 36 |
| 1.2. Експериментальні методи | 44 |
| 1.2.1. Стаціонарні методи | 47 |
| 1.2.2. Нестационарні методи | 49 |
| Висновки до розділу 1 і завдання досліджень | 55 |
| 2 ВІДНОВЛЕННЯ ТЕПЛОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ СИПКИХ | |
| МАТЕРІАЛІВ ЗА ДОПОМОГОЮ РОЗВ'ЯЗАННЯ ЗВОРОТНОЇ | |
| ЗАДАЧІ ТЕПЛОПРОВІДНОСТІ | 59 |
| 2.1 Постановка задачі | 59 |
| 2.2 Методика числового розв'язання | 64 |
| 2.3 Результати числового дослідження теплофізичних властивостей | |
| сипких матеріалів | 66 |
| Висновки до розділу 2 | 68 |
| 3 ВИЗНАЧЕННЯ ЕФЕКТИВНИХ ЗНАЧЕНЬ ТЕПЛОФІЗИЧНИХ | |
| ВЛАСТИВОСТЕЙ СИПКИХ МАТЕРІАЛІВ | 69 |
| 3.1 Методи дослідження теплофізичних властивостей сипких | |
| матеріалів | 69 |
| 3.2 Алгоритм визначення ефективних значень теплофізичних | |
| властивостей сипких матеріалів | 73 |

| | |
|--|-----|
| 3.3 Результати числових досліджень із визначення ефективних теплофізичних властивостей сипких матеріалів. Верифікація методики | 75 |
| Висновки до розділу 3 | 83 |
| 4 ВИЗНАЧЕННЯ МОДУЛЯ ПРУЖНОСТІ ОДНОСТІННИХ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК МЕТОДАМИ СТРУКТУРНОЇ МЕХАНІКИ | 84 |
| 4.1 Побудова просторово-каркасних моделей ОВНТ | 84 |
| 4.2 Формулювання нелінійної задачі на базі потенціалу Morse | 87 |
| 4.3 Формулювання лінійної задачі | 89 |
| 4.4 Умови проведення розрахунків модуля пружності нанотрубок .. | 91 |
| 4.5 Результати числових досліджень із визначення модуля пружності одностінних вуглецевих нанотрубок | 94 |
| Висновки до розділу 4 | 101 |
| 5 РЕКОМЕНДАЦІЇ ЩОДО ВПРОВАДЖЕННЯ АРМОВАНИХ ПОЛІМЕРІВ У ПАКУВАЛЬНУ ІНДУСТРІЮ..... | 102 |
| 5.1 Визначення механічних властивостей функціоналізованих ОВНТ | 103 |
| 5.2 Розрахунки на міцність балончиків для зберігання стисненого газу | 107 |
| Висновки до розділу 5 | 109 |
| 6 РОЗРОБКА СТАРТАП–ПРОЕКТУ | 111 |
| 6.1 Ідея стартап–проекту | 111 |
| 6.2 Цільова аудиторія, клієнт | 111 |
| 6.3 Конкуренти | 111 |
| 6.4 Конкурентна перевага | 111 |
| 6.5 Бюджет | 112 |
| 6.6 Динаміка ринку | 113 |
| 6.7 Етап життєвого циклу ринку та актуальність стартапу | 113 |
| 6.8 Ресурси | 114 |

| | |
|--|-----|
| 6.8.1 Виробничі та складські потужності | 114 |
| 6.8.2 Програмне забезпечення | 114 |
| 6.8.3 Маркетингові ресурси | 114 |
| 6.8.4 Трудові ресурси | 114 |
| 6.8.5 Правові ресурси | 114 |
| 6.9 Аналіз факторів макромаркетингового середовища | 115 |
| 6.10 Аналіз факторів мікромаркетингового середовища | 117 |
| Висновки до розділу 6 | 119 |
| ВИСНОВКИ | 120 |
| ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ | 125 |
| Додаток А Копії статей, доповідей та тез доповідей, патентів | 135 |

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ

Умовні позначення:

A – площа поверхні, м^2 ;

a – коефіцієнт температуропровідності, $\text{м}^2/\text{с}$;

\mathbf{b} – вектор масової сили, $\text{Н}/\text{кг}$;

c_p – масова ізобарна теплоємність, $\text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$;

c_v – теплоємність, $\text{Дж}/(\text{м}^3\cdot\text{К})$;

d – діаметр, мм ;

D_e – енергія дисоціації, $\text{нН}\cdot\text{нм}$;

E – модуль пружності, МПа ;

F – площа поверхні, через яку проходить тепловий потік, м^2 ;

\mathbf{F}_{ij} – вектор зовнішньої сили, що діє на частинку i через контакт з частинкою j , Н ;

G – модуль зсуву, Па ;

g – масова частка фракції у суміші;

h_{ci-j} – коефіцієнт теплопередачі між частинками крізь їх контакти, $\text{Вт}/\text{К}$;

I – сила електричного струму, А ;

I_i – момент інерції, $\text{кг}\cdot\text{м}^2$;

i – індекс частинки;

J – полярний момент інерції, м^4 ;

j – індекс частинки, що взаємодіє з частинкою i ;

K – коефіцієнт форми, $1/\text{м}$;

k – кількість частинок;

k_T – ізотермічне стискання;

k_Θ – силова константа опору зміни кута між ковалентними зв'язками $\text{C}-\text{C}-\text{C}$, $\text{нН}\cdot\text{нм}/\text{рад}^2$;

l – довжина, м ;

m – темп охолодження (нагрівання), К/с;

m_i – маса i -ї частинки, кг;

M_{ij} – момент опору коченню, Н·м;

N_m – кількість частинок m -го розміру, м³;

p – пористість, частка одиниці;

Q – тепловий потік, Вт;

q – густина теплового потоку, Вт/м²;

R – радіус, м;

r – радіус, м;

T – абсолютна температура, К;

t – температура, °С;

T_{ij} – зовнішній крутний момент, пов'язаний з контактною взаємодією частинок i та j , Н·м;

U – напруга, В;

U_M – енергія деформації однорідної балки під час чистого вигину від прикладеного моменту, Дж;

U_T – енергія деформації однорідної балки під час чистого скручування, Дж;

V – об'єм, м³;

v – швидкість звуку, м/с;

\mathbf{v}_i – вектор лінійної швидкості центра маси частинки, м/с;

α – об'ємна частка повітря в сипкому матеріалі;

β – об'ємна частка частинок сипкого матеріалу;

δ – товщина плоского шару, м;

δ_q – похибка визначення модельних значень теплового потоку;

δ_t – похибка визначення модельних значень температури;

ε_r – деформація розтягу ковалентного зв'язку С–С;

ε_θ – деформація вигину ковалентного зв'язку С–С–С;

ε_τ – деформація скручування ковалентного зв'язку С–С;

λ – коефіцієнт теплопровідності, Вт/(м·К);

γ – поверхневий натяг;

μ_s – коефіцієнт тертя ковзання;

μ_r – коефіцієнт тертя кочення;

ρ – густина, кг/м^3 ;

τ – час, с;

σ – густина вільної поверхневої енергії;

ω – кутова частота гармонійних коливань, рад/с ;

ω_i – вектор кутової швидкості, рад/с ;

ϑ – надлишкова температура тіла, $^{\circ}\text{C}$.

Інші символи:

Eu – число Ейлера;

$Fo = \frac{a\tau}{\delta^2}$ – число Фур'є.

Скорочення:

GR-метод – метод узагальнених променів;

ВНТ – вуглецева нанотрубка;

ЗКЗТ – зворотна коефіцієнтна задача теплопровідності;

ІХФ – інженерно-хімічний факультет;

КМ – континуальна механіка;

КПІ ім. Ігоря Сікорського – Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського;

МДЕ – метод дискретного елемента;

МСЕ – метод скінченних елементів;

МСР – метод скінчених різниць;

НДЦ «РТ» – науково-дослідний центр «Ресурсозберігаючі технології»;

ОВНТ – одношарова вуглецева нанотрубка;

ПВНЗ – приватний вищий навчальний заклад;

ПЗ – програмне забезпечення;

ПНТ – поліетилен низького тиску;

СЕ – скінчений елемент;

СМ – структурна механіка;

ТЕЦ – теплоелектроцентрально;

ХПСМ – кафедра хімічного, полімерного та силікатного машинобудування.

ВСТУП

Актуальність теми. Сипкі матеріали, зокрема зернисті та гранульовані, є одними із найпоширеніших матеріалів, що використовуються в пакувальній індустрії. Вони незамінні для виконання цілої низки функцій, і їх неперевершений баланс функцій у поєднанні зі спеціальними методами проектування й обробки часто дає можливість отримувати економічно вигідні рішення, які виправдовують їхні провідні позиції на ринку пакувальних матеріалів. Нехтування або неврахування властивостей сипких матеріалів призводить до порушення технологічного режиму, погіршення якості продукції. Тому випуск продукції високої та стабільної якості залежить не тільки від застосування сучасного технологічного обладнання, а й від наявної інформації про склад і фізичні властивості використовуваних і виготовлюваних сипких матеріалів. Особливістю властивостей сипких матеріалів є їх залежність від розміру частинок. Водночас сипкі матеріали зручні у транспортуванні та використанні.

До перспективних напрямків розробок нових видів упакувань також відносяться розробки функціоналізованих полімерів, що отримують додаванням до полімерної матриці наноструктурних матеріалів, таких як фулерени, вуглецеві нанотрубки тощо. Використання функціоналізованих полімерів для виготовлення пакувальної тари, яка працює під тиском, дає змогу значно зменшити її масу і навіть збільшити її місткість за умови забезпечення вимог міцності.

Тому дослідження фізичних властивостей сипких матеріалів та наноструктурних матеріалів, що використовуються у технологічних процесах пакування та виготовленні нових видів наномодифікованих композитних упакувань, є безумовно актуальним завданням.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Роботу виконано на кафедрі хімічного, полімерного та силікатного машинобудування (ХПСМ) та в науково-дослідному центрі «Ресурсозберігаючі технології» (НДЦ «РТ») Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» відповідно до наукових планів фундаментальних і прикладних досліджень НДЦ «РТ» з 2018 р. по 2019 р. у частинах дослідження

теплофізичних властивостей сипких матеріалів та виконання механічних розрахунків: «Розроблення енергоефективного процесу високотемпературного оброблення сипучих вуглецевих матеріалів в електричних печах» 2017–2019 рр., №ДР 0117U000462; автор – виконавець теми.

Мета і завдання дослідження. Метою дисертаційної роботи є дослідження ефективних фізичних властивостей сипких, наноструктурних та наномодифікованих композитних матеріалів.

Для досягнення поставленої мети були сформульовані такі завдання:

1) Проаналізувати сучасний стан і тенденції розвитку теоретично-експериментальних досліджень фізичних властивостей сипких та наноструктурних матеріалів, обґрунтувати вибір методів дослідження.

2) Сформулювати математичну постановку екстремальної зворотної коефіцієнтної задачі теплопровідності (ЗКЗТ), яка дає змогу одночасно відновлювати дві теплофізичні властивості (коефіцієнт теплопровідності і ізобарну масову теплоємність). На базі методу скінченних різниць (МСР) розробити числову методику розв’язання ЗКЗТ та відповідне програмне забезпечення (ПЗ) у середовищі Mathcad.

3) Виконати тестування розробленої числової методики розв’язання ЗКЗТ на експериментальних даних квазістаціонарного методу коаксіальних циліндрів, отриманих під час дослідження сипких матеріалів. Провести порівняння відновлених значень теплофізичних коефіцієнтів з експериментом.

4) На основі дискретно-континуальних уявлень про сипке середовище сформулювати зворотну задачу механотермічного стану циліндричного шару сипкого матеріалу довільного матеріального та гранулометричного складу для визначення його ефективних теплофізичних властивостей та розробити відповідну методику та алгоритм її розв’язання. З використанням вільно відкритого ПЗ LIGGGHTS, побудованого на методі дискретного елемента (МДЕ) і призначеного для моделювання статичної та динамічної сипкого середовища, та аналітичного розв’язку Фур’є нестационарної одновимірної задачі теплопровідності суцільного середовища виконати верифікацію розробленого алгоритму за допомогою

порівняння з даними отриманими за аналітичними залежностями.

5) Розробити програмний код для побудови дискретних моделей різних типів (armchair, zigzag, chiral) одношарових вуглецевих нанотрубок (ОВНТ) у середовищі вільно відкритого (ПЗ) Gmsh, що є необхідним для дослідження механічних властивостей ОВНТ.

6) Проаналізувати та уточнити формулювання лінійних і нелінійних співвідношень для визначення параметрів структурної механіки ОВНТ на основі енергетичних потенціалів та силових коефіцієнтів молекулярної механіки. На базі методу скінченних елементів (МСЕ) розробити числові моделі для дослідження модуля пружності ОВНТ різної хіральності та типорозміру у вигляді макросів на мові програмування APDL ANSYS Mechanical APDL.

7) У середовищі вільно відкритого ПЗ Gmsh розробити програмний код для побудови континуально-просторово-каркасних моделей функціоналізованих вуглецевих нанотрубок, вмонтованих у полімерну матрицю, що є необхідним для дослідження фізичних властивостей нових наномодифікованих полімерних композиційних матеріалів. Виконати числові дослідження ефективного значення модуля пружності функціоналізованих вуглецевих нанотрубок, вмонтованих у полімерну матрицю, методами структурної механіки.

8) Розробити числову модель полімерної тари та виконати числовий аналіз її міцності для випадку наномодифікованого армованого полімеру та порівняти з результатами, отриманими для інших конструкційних матеріалів.

9) Розробити рекомендації щодо впровадження нової методики визначення теплофізичних властивостей сипких матеріалів різного матеріального і гранулометричного складу та армованих полімерів з використанням функціоналізованих ОВНТ в пакувальній індустрії.

Об'єкт дослідження – фізичні властивості сипких та наноструктурних матеріалів.

Предмет дослідження – залежності ефективних значень теплофізичних та механічних властивостей сипких, наноструктурних та наномодифікованих композитних матеріалів залежно від гранулометричного складу та істинних

властивостей компонентів зазначених матеріалів.

Методи дослідження. Теоретичні дослідження ґрунтуються на: 1) положеннях механіки суцільного середовища; 2) достовірних гіпотезах і адекватних математичних моделях; 3) системах рівнянь механіки суцільного середовища в Ейлеревому та Лагранжевому формулюваннях; 4) застосуванні апробованого математичного апарату числових методів: МСР, МСЕ та МДЕ; 5) розроблених числових методиках, алгоритмах і ПЗ; 6) верифікації розроблених числових моделей.

Наукова новизна отриманих результатів. У результаті виконаних у дисертації досліджень отримані такі наукові результати:

1) Обґрунтування застосування ЗКЗТ для одночасного визначення коефіцієнта теплопровідності і ізобарної масової теплоємності сипких матеріалів різного гранулометричного складу.

2) Алгоритм визначення ефективних значень теплофізичних властивостей сипких матеріалів довільного матеріального та гранулометричного складу, що побудований на основі дискретно-континуальних уявлень про сипке середовище.

3) Верифікація розроблених числових моделей для визначення ефективних значень фізичних властивостей сипких та наноструктурних матеріалів за допомогою порівняння результатів розрахунків з відповідними теоретично-експериментальними даними інших авторів. Встановлено такі значення похибок визначення фізичних властивостей: для коефіцієнта теплопровідності і масової ізобарної теплоємності в інтервалі зміни температури до 950 °С за результатами розв'язку ЗКЗТ складає 0,46 % і 1,63–10,77 % відповідно; для теплофізичних властивостей за даними розв'язку дискретно-континуальної задачі структурної механіки не перевищує 0,8–9,0 %; для модуля пружності ОБНТ – не перевищує 0,08–5,1 %, що є цілком прийнятним для проведення інженерних розрахунків.

4) Теоретичні дослідження ефективних значень фізичних властивостей сипких та наноструктурних матеріалів, що включають модуль пружності, коефіцієнт теплопровідності та масову ізобарну теплоємність.

Практичне значення одержаних результатів полягає у такому:

1) Розроблено комплекс інструментів у вигляді числових методик, алгоритмів, ПЗ та числових моделей для дослідження ефективних значень фізичних властивостей сипких, наноструктурних та наномодифікованих композитних матеріалів з полімерною матрицею, армованою функціоналізованими вуглецевими нанотрубками.

2) За результатами наукових досліджень отримано патент України на корисну модель № 137451 U, що включає спосіб (алгоритм) визначення ефективних значень теплофізичних властивостей сипкого матеріалу.

3) Розроблено рекомендації щодо впровадження в пакувальну індустрію наномодифікованих армованих полімерів.

4) Результати дисертаційної роботи заплановано використати в навчальному процесі кафедри хімічного, полімерного та силікатного машинобудування КПІ ім. Ігоря Сікорського під час викладання дисциплін «Механіка суцільних середовищ», «Наукова робота за темою магістерської дисертації» для спеціальності «131 - Прикладна механіка», спеціалізації «Інжиніринг, комп'ютерне моделювання та проектування обладнання пакування».

Особистий внесок здобувача. Здобувачем визначено стан і тенденції розвитку досліджень фізичних властивостей сипких та наноструктурних матеріалів. Взято участь у розробці математичних та числових моделей для дослідження фізичних властивостей дискретних матеріалів. Проведено числові дослідження ефективних значень коефіцієнта теплопровідності, масової ізобарної теплоємності та модуля пружності за зміни температур і гранулометричного складу сипких матеріалів та за різної хіральності і розмірів ОБНТ.

Розробку математичних моделей, узагальнення отриманих результатів та написання наукових статей здійснено разом з д.т.н., проф. Карвацьким А. Я., оформлення заявки на патент виконано разом з д.т.н., проф. Мікульонком І. О.

Апробація результатів дисертації. Основні положення дисертації доповідалися та обговорювалися на III Міжнародній науково-практичній конференції «Прикладні науково-технічні дослідження», ПВНЗ Університет Короля Данила (м. Івано-Франківськ, 2019), VIII Міжнародній науково-технічній

конференції «Прогресивні технології у машинобудуванні РТМЕ-2019» (Івано-Франківськ – Яремче, 2019) VIII, IX, X, XI всеукраїнських науково-практичних конференціях, що відбувалися на кафедрі ХПСМ КПІ ім. Ігоря Сікорського «Ефективні процеси та обладнання хімічних виробництв та пакувальної техніки» (Київ, 2017–2020), а також на наукових семінарах кафедри ХПСМ КПІ ім. Ігоря Сікорського.

Публікації. За темою дисертації опубліковано 10 друкованих праць, у тому числі 3 наукові статті у наукових фахових виданнях України категорій А і Б (в тому числі 1 стаття у виданні, що входить до наукометричної бази даних Scopus), 6 доповідей у збірниках доповідей міжнародних і всеукраїнських конференцій, 1 патент України на корисну модель.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, шести розділів, висновків, додатків і переліку посилань. Основна частина дисертації представлена на 124 сторінках і містить 27 рисунків. Загальний обсяг роботи становить 194 сторінок, у тому числі 1 додаток на 70 сторінках і перелік посилань з 95 найменувань на 10 сторінках.

1 СУЧАСНИЙ СТАН ПИТАННЯ ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ СИПКИХ ТА НАНОСТРУКТУРНИХ МАТЕРІАЛІВ

Сипкі матеріали, зокрема зернисті та гранульовані, набули широкого поширення в багатьох галузях промисловості, зокрема в пакувальній, хімічній, металургійній, теплоенергетичній, будівельній, харчовій, електронній.

Зазначені матеріали застосовуються як паливо, сировина, напівфабрикати, а також готова продукція. Завдяки широкому спектру унікальних властивостей такі матеріали використовуються для створення композиційних матеріалів різного призначення [1, 2]. При цьому сипкі матеріали в технологічному та допоміжному обладнанні, передусім під час транспортування, оброблення та пакування беруть участь у різноманітних процесах: механічних, гідромеханічних, теплових, масообмінних, хімічних, а також їхніх комбінаціях.

Визначенню ефективних значень теплофізичних властивостей сипких матеріалів, на відміну від значень оптичних, електричних, магнітних або хімічних властивостей [3–8], присвячено не так багато досліджень. При цьому дослідження останніх років переважно стосуються сипких наноматеріалів, властивості яких істотно відрізняються від традиційних сипких матеріалів з макроскопічними частинками [9, 10].

Для визначення ефективних значень фізичних властивостей сипких матеріалів застосовуються як експериментальні [11], так і теоретичні методи [3–5], які базуються на аналітичних залежностях і розв’язанні зворотних задач [12].

Нанотехнологія як наука сформувалась в останні 15-20 років та вивчає об’єкти, розмір яких складає приблизно 0,1-100 нм ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$), це так звані малорозмірні об’єкти. Наноструктурними (нанокристалічними, нанокомпозитними, нанофазними, нановолокнистими) матеріалами прийнято вважати матеріали, основні структурні елементи яких (кристаліти, волокна, шари, пори) не перевищують 100 нм хоча б в одному напрямку.

Завдяки своїм унікальним властивостям наноструктурні матеріали займають провідне місце в сучасному матеріалознавстві [13].

Термін «нанотехнологія» вперше був використаний японським вченим К. Танигучи у 1974 році при обговоренні проблем обробки крихких матеріалів. Принципове значення малорозмірних об'єктів підкреслено нобелівським лауреатом Р. Фейнманом. У 1959 році Р. Фейнман звернув увагу на важливість робіт в області стискування інформації, утворення мініатюрних комп'ютерів, дизайну матеріалів і пристроїв методами молекулярної архітектури. Деякі ідеї Р. Фейнмана розвинуті Е. Дрекслером (Масачусетський технологічний інститут, США) [14].

Концепції наноматеріалів розвивав Г. Глейтер (1989 р.). Він ввів термін «нанокристалічні» матеріали, потім «наноструктурні», «нанофазні», «нанокомпозитні» матеріали.

Головна роль в цих матеріалах відведена поверхням розділу (границям зерен), які дають змогу суттєво змінити властивості твердих тіл шляхом змінення структури та електронної будови, а також за рахунок легування хімічними елементами не залежно від розмірів цих атомів і типу хімічного зв'язку. Глейтером запропонований метод отримання наноматеріалів, який полягає у поєднанні виготовлення ультрадисперсних порошків шляхом випарювання-конденсації з їх наступною вакуумною консолідацією за високого тиску. Це забезпечило отримання дископодібних зразків діаметром до 10-20 мкм і товщиною до 0,1-0,5 мм.

Метод Г. Глейтера використаний у багатьох країнах. В колишньому СРСР одна з перших робіт з'явилась у 1983 році, тобто практично одночасно з роботами Г. Глейтера. Використовуючи метод високого тиску для консолідації ультрадисперсних порошків нікелю за помірних температур отримали нанокристалічні зразки, твердість яких більш ніж у два рази перевищувала твердість звичайного полікристалічного нікелю.

Наукове дослідження нанооб'єктів починаються в XIX ст., коли М.Фарадей отримує і досліджує властивості колоїдних розчинів

високодисперсного золота і тонких плівок на його основі. Відмічена М.Фарадеєм зміна кольору в залежності від розміру частинок – чи не перший приклад дослідження розмірних ефектів у наноб'єктах. Широкий інтерес, який проявляється до наноматеріалів в останній час, обумовлений трьома обставинами.

1. Методи нанотехнології дозволяють отримувати принципово нові матеріали та пристрої з характеристиками, які значно перевершують їх сучасний рівень, що важливо для інтенсивного розвитку багатьох галузей техніки, медицини, біотехнології, охорони довкілля, оборони.

2. Нанотехнологія є широким міждисциплінарним напрямом, що об'єднує спеціалістів в галузі фізики, хімії, матеріалознавства, біології, медицини, технології, комп'ютерної техніки, економіки, соціології та ін.

3. Вирішування проблем нанотехнології виявило багато «білих плям» як у фундаментальних, так і в технологічних знаннях, що, у свою чергу, сприяло концентрації зусиль науково-інженерної спільноти в цьому напрямку.

У багатьох країнах (США, Об'єднана Європа, Японія, Китай, а зараз вже і Україна) прийняті національні програми, які передбачають інтенсивний розвиток нанотехнологічних досліджень і розробок.

Пріоритетними напрямками нанотехнологій, які розробляють нові перспективні методи, матеріали, пристрої є:

- молекулярний дизайн матеріалів і речовин із заданими властивостями, який значно перевершує властивості сучасних аналогів;
- невеликі за розміром пристрої, що запам'ятовують, з величезним (мультитерабітним) об'ємом пам'яті;
- нанопроцесори з низьким рівнем енергокористування і суттєво більш високою продуктивністю;
- нові методи моніторингу довкілля та організму людини з використанням наносенсорів;
- нові лікарські препарати і методи їх введення (проблеми зверх малих доз та їх адресної доставки).

Серед наноматеріалів можна виділити декілька основних різновидів:

- консолідовані наноматеріали;
- нанополімери;
- нанопаівпровідники;
- нанобіоматеріали;
- каталізатори;
- фулерени і тубулярні наноструктури;
- нанопористі матеріали і супрамолекулярні структури [15].

Серед наноматеріалів можна виділити декілька основних різновидів: консолідовані наноматеріали, нанопаівпровідники, нанополімери, нанобіоматеріали, фулерени і тубулярні наноструктури, каталізатори, нанопористі матеріали і супрамолекулярні структури.

Цей розподіл умовний, оскільки існують, наприклад, гібридні металополімерні чи біополімерні нанокомпозити. У клас наноматеріалів входять як нові (наприклад, нанотрубчаті матеріали, яким дещо більше 20 років), так і старі об'єкти (наприклад, каталізатори і нанопористі матеріали).

1. До консолідованих наноматеріалів відносять плівки, компакти і покриття із металів, сплавів і сполук, які отримують методами порошкової металургії, кристалізації із аморфного стану, інтенсивної пластичної деформації, що контролюється, і різноманітними способами нанесення плівок і покриттів.

Нанозерна (нанокристаліти) цих матеріалів знаходяться не в ізолюваному (у вигляді окремих утворень) чи слабо зв'язаному (наночастинки із захисними полімерними оболонками) вигляді, а в консолідованому стані. Міцність міжзеренних прошарків в консолідованих матеріалах досить висока.

2. Нанопаівпровідники, нанополімери і нанобіоматеріали можуть бути як в ізолюваному, так і частково в консолідованому стані, утворюючи гібридні (змішані) матеріали.

3. Фулерени і тубулярні наноструктури є предметом багаточисленних досліджень, починаючи з 1985 року, коли була ідентифікована алотропічна форма вуглецю – кластери C_{60} і C_{70} , що названі фулеренами (роботи

нобелевських лауреатів Н. Крото, Р. Керлу і Р. Смоллі). А в 1991 році японський вчений С. Ішіма виявив вуглецеві нанотрубки в продуктах електродугового випарювання графіту.

4. Нанопористі матеріали характеризуються розміром пор менше 100 нм. У вітчизняній та закордонній літературі для цих матеріалів зустрічаються й інші назви: мікропористі (розмір пор менше 2 нм), мезопористі (розмір пор 2-5 нм) і макропористі (пори більше 5 мкм).

5. Каталізатори – об’єкти, що давно досліджені і широко використовуються.

6. Супрамолекулярні структури – це наноструктури, які отримують в результаті так званого нековалентного синтезу з утворенням слабких (ван-дер-ваальсових, водневих та ін.) зв’язків між молекулами та їх ансамблями.

Зазначені види наноматеріалів відрізняються як за технологією виготовлення, так і за функціональними ознаками, їх об’єднує тільки характерний малий розмір часток, зерен, трубок, пор, що визначає структуру і властивості. Мінімальний розмір структурних елементів складає $(0,1-1,0) \times 10^{-9}$ нм, тобто відповідає розмірам окремих атомів і молекул, максимальний розмір – 100 нм – встановлений умовно.

Існує думка, що верхня межа (чи максимальний розмір елементів) нанокристалічного стану повинен бути зв’язаним з будь-яким характерним фізичним параметром – довжиною вільного пробігу носію, діаметром петлі Франка-Ріда для ковзання дислокацій, розміром домена чи доменної стінки, довжиною хвилі електрона де Бройля. Однак, для різних речовин ці параметри різні, відповідно, і верхня межа може бути різною.

Велике розповсюдження отримали терміни з приставкою «нано»: нанотехнологія, нанохімія, наноелектроніка.

Поняття «нанотехнологія» прийнято визначати як вміння цілеспрямовано утворювати і використовувати матеріали, пристрої і системи, структурні елементи яких мають розмір приблизно 1-100 нм. Наука про малорозмірні

об'єкти (nanoscience) – це сукупність знань про властивості речовин та явищ в нанометровому масштабі [16].

Наночастки чи нанопорошки – це малорозмірні тверді речовини, геометричний розмір яких змінюється від десятих часток до 100 нм. Поняття «наночастки» і «нанопорошки» перекриваються. Але «наночастки» – це ізольовані частки, а «нанопорошки» – сукупність твердих наночасток (від 0,001 мкм до 10^3 мкм, які знаходяться у зіткненні). Із зменшенням розміру наночастки переходять в кластери, які містять від 10 до декількох тисяч атомів (до 2000-10000 атомів). До наночасток відносять і напівпровідникові квантові точки.

1.1 Теоретичні методи

1.1.1 Методи дослідження сипких матеріалів

Вуглець існує як у кристалічних модифікаціях у вигляді графіту, алмазу, фулерена, лонсдейліта і карбіна, так і в аморфній модифікації: кокс, сажа, кам'яні, бурі і деревні вугілля, активоване вугілля [17]. Відомо, що у вуглецевих матеріалів теплова енергія передається в основному за допомогою зв'язаних коливань вузлів атомної решітки [18]. Зазвичай тепловим коливанням кристалічної решітки співставляють рух квазічастинок – фононів. Порівнюючи рух фононів з рухом молекул ідеального газу в посудині і поширюючи на фононний газ деякі висновки кінетичної теорії, згідно з якою коефіцієнт теплопровідності описується рівнянням Дебая [19]

$$\lambda = \frac{1}{3} c_v \nu l, \quad (1.1)$$

де λ – фононний коефіцієнт теплопровідності, Вт/(м·К); c_v – теплоємність, Дж/(м³·К); ν – швидкість звуку, м/с; l – середня довжина вільного пробігу фонона, тобто середня відстань, яку проходить фононний пакет між актами розсіювання, м.

Коефіцієнт теплопровідності твердих тіл залежить від мікро– та макроструктурних факторів, які характеризують дане тіло. Причому структура матеріалу істотно впливає не лише на значення коефіцієнта теплопровідності, а й на характер його температурної залежності. Існуючі структури вуглецевих матеріалів розглянемо у вигляді монокристалів, аморфних тіл і полікристалічних речовин. Монокристал являє собою окремий однорідний кристал, що має безперервну кристалічну решітку та характеризується анізотропією властивостей. Коефіцієнт теплопровідності монокристалів змінюється з підвищенням температури по кривій з максимумом (рисунок 1.1, крива 1).

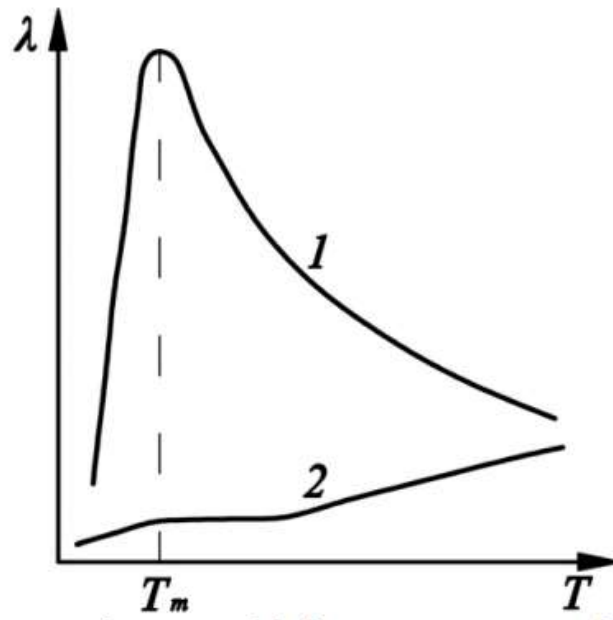


Рисунок 1.1 – Температурна залежність коефіцієнта теплопровідності кристалів (1) і аморфних тіл (2)

За температури нижче максимуму на коефіцієнт теплопровідності ефективно впливає тільки теплоємність, чим пояснюється зміна λ за законом AT^n , характерного для температурної залежності теплоємності [20]. За температури більше T^n зростає розсіювання потоку енергії внаслідок взаємодії фононів, тому в результаті коефіцієнт теплопровідності кристала буде змінюватися приблизно пропорційно T^{-1} [19].

Коефіцієнт теплопровідності аморфних тіл завжди значно нижчий теплопровідності відповідних кристалів. Високий тепловий опір аморфних тіл пов'язаний із розсіюванням та поглинанням фононів нерегулярністю структури. На відміну від монокристалів, коефіцієнт теплопровідності яких змінюється зі зростанням температури за кривою з максимумом, для аморфних тіл характерне безупинне його зростання. Іноді на температурній залежності коефіцієнта теплопровідності аморфних речовин спостерігається плато, положення якого збігається з положенням максимуму коефіцієнта теплопровідності відповідного кристала (див. рисунок 1.1, крива 2).

Більшість тіл, які мають полікристалічну структуру, займають проміжне положення між монокристалами та аморфними тілами. Визначальними чинниками за умови віднесення їх до тієї чи іншої групи є розміри й ступінь взаємної орієнтації кристалів.

Коефіцієнт теплопровідності полікристалічних тіл, як правило, вищий, ніж у аморфних, але нижча, ніж у монокристалів. Температурна залежність коефіцієнта теплопровідності полікристалічних матеріалів визначається середніми розмірами їх кристалітів. За умови їх достатнього значення загальний характер кривої температурної залежності коефіцієнта теплопровідності нагадує залежність $\lambda(T)$ монокристалів, причому максимум коефіцієнта теплопровідності має тим менше значення і зміщення у сторону більш високих значень температури, чим менші розміри кристалітів [21]. У міру зменшення кристалітів крива $\lambda(T)$ все більше сплющується і наближається до залежності, що характерна для аморфних тіл.

Розглянувши різновидів структури монолітних матеріалів із застосовною до них теорією теплопровідності, можна зробити висновок, що вуглецевий матеріал, а саме кокс, відноситься до аморфних речовин. Водночас графітований кокс має включення кристалічної структури внаслідок високотемпературної обробки, що дозволяє віднести його до полікристалічних речовин [22].

Характер змінення коефіцієнта теплопровідності твердих тіл дозволяє описати складову твердих частинок сипучого матеріалу, макроструктура якого

являє собою конгломерат основного матеріалу і різних за властивостями, формою і розмірами твердих або газоподібних включень. Для сипучих матеріалів є характерною наявність пор та контактний термічний опір між частинками, що мають визначальний вплив на значення та характер змінення коефіцієнта теплопровідності. Таким чином, температурна залежність коефіцієнта теплопровідності сипучого матеріалу визначається розмірами частинок та структурою твердої складової.

Коефіцієнт теплопровідності зернистих та порошкових вуглецевих матеріалів є ефективною характеристикою, що враховує теплопровідність самого матеріалу, контактну теплопровідність на границях частинок і випромінювання та конвекцію в міжчастинковому просторі. Коефіцієнт ефективної теплопровідності залежить від розмірів частинок, прикладеного механічного тиску і температури. Для дисперсного матеріалу фракційним складом до 10 мм можна знехтувати конвекцією в міжчастинковому просторі [20] (при цьому похибка вимірювання не перевищує 2,5 % за розмірів повітряних прошарків 10 мм з перепадом температури на них 10–25 К).

Коефіцієнт ефективної теплопровідності дисперсного матеріалу залежить від його густини і гранулометричного складу, теплопровідності твердої і газоподібної фаз, температури, щільності упаковки та ряду інших факторів.

Коефіцієнт ефективної теплопровідності засипок можна обчислити за формулою Міснар А. [31] для подрібненого кам'яновугільного коксу (фракція менша за 0,25 мм) зі значеннями емпіричних коефіцієнтів a і b – 0,2 і 0,8, відповідно [23]

$$\lambda = a\lambda' + b\lambda'', \quad (1.2)$$

$$\lambda' = \lambda_0 \left[1 + p \frac{1 - \lambda_0/\lambda_{\Gamma}}{1 - p^{\frac{1}{3}}(1 - \lambda_0/\lambda_{\Gamma})} \right], \quad (1.3)$$

$$\lambda'' = \lambda_{\Gamma} \left[1 + B \frac{1 - \lambda_{\Gamma} / \lambda_0}{1 - B^{\frac{1}{3}} (1 - \lambda_{\Gamma} / \lambda_0)} \right], B = 1 - p, \quad (1.4)$$

де, λ' – коефіцієнт теплопровідності твердої фази із газоподібними включеннями, Вт/(м·К); λ'' – теплопровідність газової фази з твердими включеннями, Вт/(м·К); a і b – емпіричні коефіцієнти; p – пористість, частка одиниці.

М. Віке і В. Петерсон [24] на основі вимірювань коефіцієнта теплопровідності подрібнених вуглецевих матеріалів діаметром частинок від 0,4 мм до 4 мм отримали емпіричні формули для обчислення коефіцієнта ефективної теплопровідності в інтервалі температури 50–200 °С з похибкою не більше 2 %:

– для антрациту

$$\lambda = 1,163(0,083d^{-0,063} + 20,6 \cdot 10^{-5} d^{-0,131} t; \quad (1.5)$$

– для полум'яного вугілля

$$\lambda = 1,163(0,063d^{-0,119} + 31,3 \cdot 10^{-5} d^{-0,03} t, \quad (1.6)$$

де λ – коефіцієнт ефективної теплопровідності, Вт/(м·К); d – середній діаметр зерна, мм; t – температура, °С.

М. Віке і В. Петерсом встановлені адитивні співвідношення для сумішей декількох фракцій матеріалу з відомими значеннями коефіцієнта теплопровідності

$$\lambda_m = g_1 \frac{\rho_m}{\rho_1} \lambda_1 + g_2 \frac{\rho_m}{\rho_2} \lambda_2, \quad (1.7)$$

де індекси «1», «2», «m» – перша, друга фракції та їхня суміш; g – масова частка фракції у суміші; ρ – позірна густина, кг/м^3 .

Низькотемпературний діапазон та застосовність лише для здрібнених вугільних матеріалів (до 4 мм) обмежують можливості емпіричних формул.

Варто також звернути увагу на теорію теплопровідності систем із взаємно проникаючими компонентами (представлена тілами з великою часткою відкритих пор), що розроблена Г.М. Дульнєвим [25, 26].

Дульнєв Г.М. у своїй роботі розглядав зернистий матеріал як поліструктурну систему, якій притаманна стійкість та ізотропність у всьому діапазоні зміни пористості. Модель будови зернистої системи з каркасом і просторовою мережею пустот, що утворюють між собою структуру з взаємно проникаючими компонентами, враховує хаотичний характер укладання утворюючих каркас частинок. Коефіцієнт ефективної теплопровідності зернистого матеріалу Дульнєв Г.М. запропонував розраховувати за допомогою аналітичної формули, що містить коефіцієнт теплопровідності каркасу λ_K , газової компоненти в порах λ_{22} , геометричний параметр C_2 , що характеризує об'ємну концентрацію каркасу і пов'язаний з пористістю структури

$$\lambda = \lambda_K \left[C_2^2 + \frac{\lambda_{22}}{\lambda_K} (1 - C_2)^2 + 2 \frac{\lambda_{22}}{\lambda_K} C_2 (1 - C_2) \left(\frac{\lambda_{22}}{\lambda_K} C_2 + 1 - C_2 \right)^{-1} \right]. \quad (1.8)$$

Для обчислення коефіцієнта теплопровідності каркасу Дульнєв Г.М. застосував елемент хаотичної структури з усередненими параметрами. Точність визначення коефіцієнта ефективної теплопровідності зернистих матеріалів залежить від ступеня достовірності даних з пористості, теплофізичних властивостей компонент, параметрів контакту тощо. Дульнєв Г.М. привів зіставлення результатів розрахунків з експериментальними даними для різних природних та штучних зернистих матеріалів (оксид магнію, цирконію, алюмінію, зерен урану, порошку дифеніламіну, сталі та ін.), компонент в порах (повітря, гелій, азот, вода), тиску газу-наповнювача ($1,33 \cdot 10^{-2}$ – $1,33 \cdot 10^6$ Па), в

діапазоні температури 90–1400 К. Характерною особливістю застосовуваної моделі [25, 26] для розрахунків зернистого матеріалу є розмір частинок, який не перевищує 1 мм. Такий розмір частинок відповідає найбільш щільній упаковці, що вимагає модель з дотриманням пористості зернистого матеріалу в межах $0 \leq m_2 \leq 0,4$. Це не дає змоги вивчити характер залежності коефіцієнта ефективної теплопровідності сипучого вуглецевого матеріалу від гранулометричного складу. Водночас модель не враховує пористість структури самого зерна матеріалу. За твердженням Дульнєва Г.М. похибка визначення пористості та теплофізичних властивостей компонент, як правило, знаходяться у межах 3–10 %, причому величини, пов'язані із розміром частинок, діаметром контактних плям, висотою шорсткості, зазвичай задають орієнтовно і їхні похибки можуть досягати великих значень. Таким чином, запропонована Г.М. Дульнєвим розрахункова формула має значну залежність від точності вхідних даних, а тому може бути застосована лише для якісної характеристики коефіцієнта ефективної теплопровідності сипучого матеріалу з розмірами частинок до 1 мм.

Модуль пружності є одним з ключових параметрів елементарного матеріалу, і його зміна з температурою вже давно хвилює дослідників. У праці [27] розроблено нове визначення для еквівалентної температурно-залежної згуртованої енергії як функції теплової енергії. Для металевих сипучих матеріалів створена нова модель залежно від температури еластичного модуля без відповідних параметрів. Модель підходить для модуля Юнга, пружної константи та модуля зсуву. Хороша відповідність між прогнозованими результатами та експериментальними даними металів ВСС, металів FCC та деяких суперсплавів свідчить, що модель розкриває макроскопічний закон, що регулює вплив температури на модуль пружності. Взаємозв'язок між залежним від температури модулем пружності, коефіцієнтом розширення, теплоємністю (або температурою Дебая) та температурою плавлення також не було виявлено моделлю. Крім того, модель також пропонує новий метод прогнозування модулів пружності: еластичні модулі при надзвичайно високих і низьких температурах,

які дуже важко отримати за допомогою експериментів, можуть бути легко спрогнозовані моделлю з посиланням на легкий доступ модуль пружності.

У праці [28] представлена нова реалізація польових рівнянь термоелектрики. Модельні рівняння поєднують теплопровідність для теплових процесів та нагрівання Джоуля для електричних явищ із трьома ефектами термоелектрики, тобто явища Зеєбека, Пельтьє та Томсона. Система рівнянь нелінійних елементів рівнянь розв'язується за методом Ньютона, надаються повні аналітичні вирази для матриць жорсткості та яacobіанів щодо напруги та температури. Метод, представлений у ньому, для визначення точних аналітичних виразів для теплових та електричних залишків, а також для матриць теплової та електричної жорсткості може використовуватися як шаблон, коли інші явища, пов'язані з мультифізикою, реалізуються методом скінченних елементів. Точність формулювання та реалізації метода скінченного елемента перевіряється порівнянням його прогнозів із аналітичними рішеннями моделі, зведеної до загального одновимірного випадку. Модель нескінченних елементів відтворює точне рішення аналітичної моделі для випадку, коли це аналітичне рішення можливе, тобто для постійних властивостей матеріалу, які не залежать від температури. Розроблена елементна модель застосовується для вивчення поведінки термоелектричних генераторів, які виготовляються з наноструктурованих матеріалів. Результати порівнюються з результатами для термоелектричних генераторів, які виготовляються з традиційними сипучими матеріалами. Об'єктом цього дослідження є два сплави - BiTe та SiGe сплави. Встановлено, що наноструктуровані сплави добре спрацьовують щодо вихідної потужності та ефективності перетворення, коли вони розроблені за їх оптимальних функціональних параметрів.

Історія активного застосування зворотних коефіцієнтних задач теплопровідності (ЗКЗТ) для відновлення теплофізичних властивостей матеріалів налічує понад чотири десятиліття. Але не зважаючи на це в новітній науково-технічній літературі є велика кількість публікацій за цією проблемою. Тобто проблема розв'язання ЗКЗТ залишається актуальною і сьогодні.

Так, наприклад, у статті [29] розглядається постановка зворотних задач теплопровідності як коефіцієнтної зворотної задачі для параболічного рівняння. Запропоновано новий метод узагальнених променів (GR-метод) для розв'язання цієї задачі. Метод базується на зведенні диференціального рівняння в частинних похідних до сімейства звичайних диференціальних рівнянь з використанням локальних трас для функцій і операторів, що розглядаються. GR-метод виражає розв'язок зворотної задачі для цього типу рівнянь за допомогою точних аналітичних формул, в яких використовується пряме та обернене перетворення Родона. Запропонований варіант GR-методу реалізується у вигляді алгоритмів програмного забезпечення, більш швидких порівняно зі всіма відомими, що базуються на традиційних підходах. Це є важливим для використання математичного моделювання під час створення матеріалів зі спеціальними властивостями теплопровідності.

У праці [30] розглянута нелінійна зворотна задача на базі неоднорідного рівняння теплопровідності з лінійними граничними умовами. Ідентифікована історія поверхневого теплового потоку тіла, що нагрівається. Пропонований метод полягає в апроксимації невідомої функції з використанням кусково-лінійних поліномів, які визначаються послідовно із розв'язання задачі мінімізації на основі даних з надлишковою інформацією. Представлено деякі числові приклади.

У статті [31] вивчається варіаційне формулювання для зворотної задачі теплопровідності. Наведені різні швидкі та ефективні градієнтні методи, що базуються на екстремальному формулюванні. Обговорюється кілька чисельних прикладів.

У статті [32] представлено неперервний метод скінчених елементів з використанням базових функцій Треффтца, що застосовується для прямої і оберненої задач теплопровідності. Для скінченої кількості базових функцій в кожному скінченому елементі (СЕ) поле температури стає розривним на границі між СЕ. Ця неперервність була зменшена за допомогою функції штрафу, яка була додана функціоналу, що оптимізується. Числові значення функцій розподілу

ентропії і дисипації енергії були проаналізовані на спільних границях СЕ. Показано, що збільшення кількості базових функцій в СЕ зменшує похибку розв'язання прямої і зворотної задач.

Проблема, що описана в статті [33] відноситься до визначення параметрів охолодження лопаток газових турбін за відомими значеннями розподілу коефіцієнтів тепловіддачі й температури на зовнішній поверхні лопатки. Беручи до уваги, що дві умови задано на одній границі, таке завдання є некоректним за Адамаром. Це означає, що труднощі, пов'язані з розв'язанням таких зворотних задач не залежать від методу, який використовується для цього. У статті наведено розв'язання задачі за допомогою методу граничних елементів на прикладі 2-D багатозв'язаних областей (три канали охолодження лопатки газової турбіни). Отримані числові результати підтверджують ефективність запропонованої методики.

У праці [34] наведено методику розв'язання оберненої задачі, яка базується на аналітичному розв'язку прямої задачі з використанням згортки функцій. Аналітична функція являє собою поверхню, яка визначається за допомогою експериментально виміряних температури внутрішніх точках тіла. У разі швидко мінливих експериментальних значень, розв'язок оберненої задачі є вельми чутливим до помилок вимірюваних величин. Для того, щоб отримати достовірні результати у роботі був використаний метод згладжування результатів вимірювань за допомогою гіперболічних сплайн-функцій разом з методом послідовного і глобального розв'язання оберненої задачі.

Стаття [35] присвячена питанням коректності деяких обернених задач для математичних моделей, що виникають під час опису процесів тепломасопереносу. За даними першої початково-крайової задачі та умови Неймана на бічній поверхні циліндра відновлюються розв'язок параболічного рівняння другого порядку і коефіцієнт цього рівняння, що належить ядру деякого диференціального рівняння першого порядку і характеризує параметри середовища. Розв'язок рівняння знаходиться в просторі Соболева з досить

великим показником сумарності, а невідомий коефіцієнт у класі неперервних функцій. Показано, що локально за часом задача має єдиний стійкий розв'язок.

У статті [36] представлено оригінальний метод розв'язання багатовимірних зворотних задач теплопровідності. Рівняння теплопровідності у частинних похідних замінюється системою звичайних диференціальних рівнянь залежних від часу, які потім розв'язуються послідовно. Процедура запускається в просторовому вузлі, на якому розташований датчик температури, і послідовно проходить крізь простір до поверхневого вузла. Точність методу демонструється за допомогою порівняння розрахованого поверхневого теплового потоку й температури з відомим точним розв'язком. Виконано два числових експерименти на одновимірній і двовимірній зворотних задачах теплопровідності, для того щоб показати обчислювальну ефективність і точність представленого методу. У третьому прикладі зворотна задача застосована до експериментальних даних. Метод може бути легко розповсюджений на тривимірні задачі.

1.1.2 Методи дослідження наноструктурних матеріалів

Вивчення різних властивостей відокремлених наночастинок становить один із напрямів нанонауки. Інший напрямок пов'язаний з вивченням розташування атомів всередині нанооб'єктів, який формується з наночастинок. Відносна стабільність окремих частин наноструктури залежить від кінетичних і термодинамічних факторів. Наночастки можна розглядати як проміжні утворення між атомами з одного боку, і твердим станом - з іншого. Наночастки і наносистеми володіють багатьма особливостями фізико-хімічних властивостей, неспостережуваних раніше в твердих тілах.

Теоретичні дослідження термодинаміки малих частинок показують, що розмір частинок є активною термодинамічною змінною, яка разом з іншими термодинамічними змінними визначає стан системи.

Властивості наноматеріалів визначаються не лише розмірністю структурного елемента, але й оточенням, в яке розміщений елемент (структура границь, міжфазний натяг, тощо).

Деякі розмірно-залежні властивості, що спостерігаються в наноматеріалах, представленні в таблиці 1.1.

Таблиця 1.1 – Розмірна залежність фізичних властивостей наноматеріалів

| Властивості | Відгук матеріалу на зменшення розміру структурного елемента |
|---------------------|--|
| Фазові перетворення | Зниження температури фазових перетворень, у тому числі температури плавлення |
| Кінетичні | Аномально високі значення коефіцієнтів дифузії, зростання теплоємності, зниження теплопровідності |
| Електричні | Зростання електроопору, зростання діелектричної проникності |
| Магнітні | Зростання коерцитивної сили, магнітоопору, поява супермагнетизму |
| Механічні | Підвищення межі текучості, твердості, в'язкості руйнування, зносостійкості, прояв надпластичності при високих температурах |

Коротко розглянемо деякі з них.

Температура фазового перетворення визначається поверхневою енергією. Утворення фаз з меншою поверхневою енергією і більш щільною упаковкою є переважною. Висока поверхнева енергія в поєднанні з малим розміром зерна створюють стискальні напруження в об'ємі зерна, що зрушує фазові рівноваги в наноструктурних матеріалах.

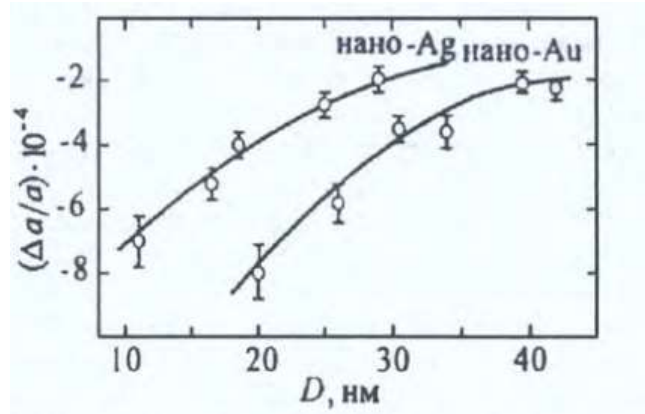


Рисунок 1.2 – Відносна зміна періоду решітки $\Delta a/a$ в залежності від діаметра D наночастинок (Au) і срібла (Ag) [43]

Для ряду елементів (Al, Ag, Au та ін.) спостерігалось зменшення параметрів решітки при зменшенні діаметра наночастинок (рисунок 1.2). значення міжатомних відстаней безперервно знижується зі зменшенням розміру частинок і складає 90 % значення компактного металу для частинок розміром 1 нм. Вплив розміру наночастинок на параметр решітки відмінний не тільки для металів, але і для з'єднань. Як правило, це супроводжується фазовими перетвореннями в з'єднаннях [37]. Зазвичай орторомбний оксид ітрію стає кубічним, якщо розмір зерна зменшується до 10 нм. Діоксид цирконію, зазвичай моноклінний, стає тетрагональним або кубічним; тетрагональний титанат барію стає кубічним. Для кожної речовини існує критичний розмір r частинки (нанокристаліта), нижче якого термодинамічно стабільною стає інша фаза. Розмірна залежність середньої міжатомної відстані ($\Delta a/a$) можна виразити співвідношенням:

$$\frac{\Delta a}{a} = \left(\Delta d - \frac{2\bar{\gamma}k_T}{3} \right) / r, \bar{\gamma} = \sigma + A \left(\frac{\partial \sigma}{\partial A} \right)_T, \quad (1.9)$$

де Δd – середня зміна міжплощинної відстані; γ – поверхневий натяг; σ – густина вільної поверхневої енергії; k_T – ізотермічне стискання; A – площа поверхні.

Найбільш ймовірною причиною зменшення періоду решітки малих частинок в порівнянні з масивною речовиною є некомпенсованість міжатомних зв'язків атомів поверхні, як наслідок цього, скорочення відстаней між атомними площинами поблизу з поверхнею частинки. Разом з тим, теоретичні розрахунки не дають однозначної відповіді на питання, як повинен змінюватись параметр кристалічної решітки наноречовини в залежності від розміру наночастинок. Можливе як збільшення, так і зменшення параметра решітки при зменшенні розміру наночастинок.

Для дослідження фізичних властивостей одношарових вуглецевих нанотрубок (ОВНТ), зокрема механічних, застосовуються як експериментальні, так і теоретичні методи. Експериментальні методи, що базуються на просвічувальній електронній та атомно-силовій мікроскопії [38, 39], характеризуються надзвичайною складністю проведення досліджень, розбіжністю одержуваних даних, великою вартістю тощо. Тому застосування теоретичних методів для прогнозування механічних властивостей ОВНТ, які є набагато менш затратними, набуває широкого поширення серед дослідників як потужний альтернативний інструмент порівняно з експериментальними методами [40–48]. У свою чергу застосовувані теоретичні методи поділяються на два підходи: перший – це квантова/молекулярна механіка (ММ) [40], класична молекулярна динаміка [41] і *ab initio* [42]; другий – механіка суцільного середовища з використанням енергетичних потенціалів і силових коефіцієнтів ММ [43–48]. Наразі, для моделювання наноструктур у великих масштабах, що мають практичне значення, наприклад, під час розробки нових нанокомпозитів, безперечну перевагу має підхід наномасштабної континуальної (КМ) або структурної механіки (СМ), у частині незрівнянно менших вимог до обчислювальних ресурсів [45].

Зазвичай числова реалізація континуального підходу до прогнозування механічних властивостей ОВНТ виконується методом скінченних елементів (МСЕ) з використанням пружинних (spring) або стрижньових/балочних (beam) скінченних елементів (СЕ) у лінійному або нелінійному формулюванні. При

цьому вважається, що під навантаженням ОВНТ проявляє властивості просторово-стрижнєвої структури. Ковалентні зв'язки між атомами вуглецю розглядаються як з'єднувальні силові елементи, а атоми вуглецю – як шарніри цих елементів.

Проблемі прогнозування механічних властивостей ОВНТ на базі континуального підходу присвячена велика кількість праць. Розглянемо декілька найбільш характерних з них. У працях [43–45] для прогнозування модуля пружності та зсуву ОВНТ використовуються лінійні формулювання МСЕ. Зокрема, у праці Li та Chou [43] до моделювання деформації вуглецевих нанотрубок вперше запропоновано застосування наближення структурної механіки на базі методу матриці жорсткості. Основою запропонованої концепції є уявлення про те, що нанотрубка з геометричної точки зору представляє собою просторово-каркасну структуру. При цьому ковалентні зв'язки між двома найближчими сусідніми атомами мають круглий поперечний переріз і діють як несучі балочні елементи, тоді як окремий атом виконує функцію шарнірного з'єднання цих елементів. Лінійний зв'язок між трьома параметрами жорсткості перерізу балочного елемента структурної механіки та силовими константами молекулярної механіки встановлюється на основі принципу енергетичної еквівалентності за припущення малих деформацій. Такий підхід не потребує визначення модулів пружності і зсуву, діаметру колового перерізу балочних СЕ, еквівалентних до зв'язків С–С. Параметри жорсткості визначались за таких значень силових констант ММ для ковалентного зв'язку С–С: 651,694 нН/нм – силова константа опору розтягу; 0,875 нН·нм/рад² – силова константа опору вигину; 0,278 нН·нм/рад² – силова константа опору скручуванню та інверсії. Довжина ковалентного зв'язку С–С у стані спокою як і в інших роботах приймалася рівною 0,1421 нм. Розрахунки механічних властивостей ОВНТ за умови одновісного навантаження виконано для різних їх діаметрів, але тільки для зигзагоподібних та крісельних нанотрубок. Отримані результати узгоджуються з відповідними теоретичними даними та експериментальними вимірюваннями. Крім того, у зазначеній праці не вказано з використанням якого

програмного забезпечення виконано розрахунки. Із тексту статті також не зрозуміло, які саме довжини ОБНТ використовувалися в розрахунках.

У праці Tserpes і Papanikos [44], що побудована на концепції Li та Chou [43], пропонується тривимірний модель скінченного елемента (СЕ) для крісельних, зигзагоподібних і хіральних ОБНТ. На відміну від підходу матриці жорсткості [43], модель СЕ потребує явного визначення значень модулів пружності і зсуву, моментів інерції і та відповідно діаметра і площі перерізу балочних елементів, які не мають фізичного змісту для ковалентного зв'язку С-С, оскільки в теорії молекулярної механіки вони відсутні. Значення силових констант ММ приймалися такими самими як у [43], яким відповідають такі значення діаметра та модулів пружності і зсуву балочного СЕ: $d=0,147$ нм, $E=5,49$ ТПа, $G=0,871$ ТПа. Для розробки числових моделей структурної механіки ОБНТ використано програмний продукт ANSYS Mechanical APDL [49] і пружний лінійний СЕ BEAM4. Серія розрахунків механічних властивостей включала крісельні, зигзагоподібні та хіральні ОБНТ за різного діаметра та товщини нанотрубок. Отримані значення модуля пружності ОБНТ добре узгоджуються з відповідними теоретичними результатами і багатьма експериментальними вимірюваннями. Однак, із тексту статті не зрозуміло, чому момент інерції СЕ рекомендується визначати не за формулою $I = \frac{\pi d^4}{64}$, а із

співвідношення $k_\theta = \frac{EI}{L}$, що пов'язує параметри молекулярної та структурної механіки. Тим більше, що, величина E в останній формулі визначається з використанням першої, тому розраховані за допомогою цих формул моменти інерції будуть еквівалентними між собою.

У статті Lu і Hu [45] використовується схожий до [41, 44] еквівалентно-континуальний підхід до визначення механічних властивостей ОБНТ, але замість колової форми електронної хмари перерізу ковалентного зв'язку С-С прийнято еліптичну, що не має точного підтвердження в літературі, на чому вони до речі наголошують самі. При цьому не зрозуміло, на якій підставі отримано геометричні та механічні параметри еквівалентного балочного СЕ еліптичного

перерізу, зокрема, модуль пружності $E = 1,027$ ТПа, що більш ніж у п'ять разів менший, ніж у [43]. У цій праці також наведено нелінійні залежності і графіки модифікованого потенціалу Morse $U_r(\Delta r)$ та потенціальної енергії опору вигину ковалентного зв'язку C–C $U_\theta(\Delta\theta)$, але вони явно не використовуються, оскільки отримані в праці числові результати базуються на лінійному формулюванні МСЕ з використанням винятково силових констант ММ k_r і k_θ . Потенціал Morse використовується тільки для визначення силової константи опору розтягу зв'язку C–C як $k_r = \frac{1}{\Delta r} \frac{dU_r}{d(\Delta r)}$ (за малих значень Δr), а силова константа опору вигину k_θ взята зі статті Belytschko et al. [50]. Для виконання розрахунків використано програмне забезпечення ANSYS [49] і SE BEAM з шістьма ступенями свободи, але не вказано який саме номер. Наведено числові дослідження впливу діаметра й хіральності на модулі пружності і зсуву ОБНТ, результати яких узгоджуються як з експериментальними випробуваннями, так і з теоретичними літературними даними.

Стаття Meo і Rossi [46] присвячена побудові числової SE моделі для оцінки механічних властивостей ОБНТ на основі використання (spring) SE з шістьма ступенями свободи, в яких поєднуються властивості нелінійної пружної пружини і лінійної пружної торсіонної пружини. Вибір цих SE ґрунтується на тому, що такий підхід дає змогу описати взаємодію зв'язків C–C без введення будь-яких нефізичних змінних, таких як площа поперечного перерізу, моменти інерції тощо. Крім того автори [46] стверджують, що SE типів beam, link або shell не надто застосовні через складну взаємодію атомів і відсутність обертальних ступенів свободи. Але такі обмеження не стосуються, наприклад, beam-елементів ANSYS. Поєднання в SE властивостей нелінійної і торсіонної пружин дало змогу врахувати те, що хімічний зв'язок незалежно від прикладеного навантаження завжди лишається прямим [51], тобто нехтувати його вигином. Для моделювання нелінійної поведінки під час розтягу зв'язку C–C використовувався модифікований потенціал Morse у вигляді сили $F(\Delta r) = dU_r(\Delta r)/d(\Delta r)$, а лінійної поведінки під час вигину – потенціал кута

вигину зв'язку C–C–C у вигляді моменту $M(\Delta\theta) = dU_\theta(\Delta\theta)/d(\Delta\theta)$. Силова константа опору вигину k_θ також як і в [45] бралася зі статті Belytschko et al. [50]. Але в праці не враховувались потенціальна енергія зміни кута скручування ковалентного зв'язку C–C та інверсії атомів поза площиною, сили van der Waals та сили електростатичної взаємодії. Для прогнозування модуля пружності застосовано ANSYS [49], але не описано який саме SE обрано або побудовано. Досліджено вплив діаметра трубки і хіральності на модуль пружності ОБНТ за одновісного навантаження. Отримані результати показали добре узгодження з наявними експериментальними даними.

Стаття Rossi і Meo [47] є застосуванням методики [46] для розрахунків механічних властивостей, включаючи границю міцності, бездефектних та дефектних ОБНТ різних типів. Зокрема досліджено еволюцію руйнування зигзагоподібних ОБНТ, а також побудовано криві напруження-деформація для деформації до 70 %.

У статті Esbati і Irani [48] методика нелінійного формулювання MCE на базі модифікованої функції потенціалу Morse, що викладена в [46, 47], отримала подальший розвиток у частині врахування потенціальної енергії зміни кута скручування ковалентного зв'язку C–C та інверсії атомів поза площиною та використання нелінійної залежності потенціальної енергії зміни кута між ковалентними зв'язками C–C–C. Для числового аналізу механічної поведінки ОБНТ використано програмне забезпечення ANSYS Mechanical APDL [49] з нелінійним тривузловим SE BEAM189 з шістьма ступенями свободи. Нелінійні властивості еквівалентного балочного SE задавалися у вигляді табличних функцій деформація–напруження в розділі “Nonlinear General Beam Section” вказаного ПЗ. Для визначення моменту зміни кута між ковалентними зв'язками C–C–C силова константа опору вигину MM становила $1,42 \text{ нН}\cdot\text{нм}/\text{рад}^2$, а для крутного момент ковалентного зв'язку C–C відповідна силова константа – $0,278 \text{ нН}\cdot\text{нм}/\text{рад}^2$. Спрогнозовано механічні властивості різних типів ОБНТ, а також досліджено вплив різних типів дефектів Stone-Wales на механічну поведінку ОБНТ. Встановлено, що розглянуті дефекти знижують механічні властивості

ОВНТ під час одновісного розтягу. Однак, у [48] підгінний параметр β , що входить у формулу функції потенціалу Morse, є безрозмірним, а за величиною відрізняється від [45–47, 50]. У статті також наведено деякі величини без їх розшифрування та формули без їх подальшого явного використання.

Із проведеного літературного огляду випливає, що загальним недоліком розглянутих праць, у яких використовується програмне забезпечення ANSYS Mechanical APDL, є відсутність опису налаштування параметрів SE, наприклад, у GUI Menu Path, Section>Beam..., що дещо ускладнює процес розуміння методики, відтворюваності проведених досліджень та перевірки наведених результатів. Очевидно, що найпростішим варіантом реалізації методів структурної механіки на наномасштабному рівні є числова методика, що передбачає явне визначення параметрів поперечного перерізу еквівалентного до ковалентного зв'язку C–C балочного SE [44, 45].

Для розробки нових армованих нанотрубками нанокомпозитів з використанням методів наномасштабної структурної механіки, що базуються на теоретичних засадах молекулярної механіки, найбільшого значення мають не отримані дані з механічних властивостей ОВНТ, а числові методики як потужний інструмент їх теоретичного прогнозування.

1.2 Експериментальні методи

У праці [11] наведено опис експериментальних установок для дослідження ефективного коефіцієнта теплопровідності і питомого електричного опору гранульованих вуглевмісних матеріалів розміром до 15 мм в інтервалі температур до 1300 К. Наведено результати експериментальних досліджень температурних залежностей коефіцієнта теплопровідності та питомого електроопору гранульованих вуглецевих матеріалів різного фракційного та структурного складу. Виконано оцінку похибки експериментальних досліджень, яка для коефіцієнта теплопровідності не перевищує 12 %, а для питомого електричного опору – 15 %. Також наведено приклад застосування результатів

вимірювання властивостей фізичних величин для числового аналізу теплоелектричного стану печей графітування з метою підвищення їх енергоефективності. Недоліком зазначеного підходу є потреба у виконанні додаткових експериментальних досліджень у разі зміни фракційного та структурного складу сипкого матеріалу.

У пакувальній промисловості відсутня стандартна методологія для характеристики зернистого потоку широкого спектру порошків і зерен у фактичних умовах поводження. У праці [52] представлено повністю новий інструментальний апарат руйнування гранульованих стовпчиків для експериментального дослідження явищ зернистого потоку за допомогою квазі-двовимірної установки з новими ознаками, включаючи: підйомний затвор, активований механізмом паралелограма для вивільнення матеріалу; оборотний пневматичний ланцюг для накладення киплячих та вакуумних умов на початкову зернисту колонку; набір комірок навантаження для контролю розподілу основної навантаження під час поширення потоку; 3D-лазерний датчик ліній профілю для сканування морфології вільної поверхні зразків у спокої; і набір високошвидкісних відеозаписів для зйомки візуалізації потоку стінок та відповідних кінематичних заходів за допомогою швидкості зображення частинок. Вибрані результати сухих потоків вівсяних пластівців, зразків мідного купоросу та талькового порошку показують їхню відмінну динаміку потоку, що свідчить про хорошу текучість добрива порівняно з поганою текучістю тальку. Це дослідження має наслідки для вибору та проектування обладнання для переробки сипучих твердих тіл, а також для калібрування та валідації механічних і числових моделей.

Наночастинки можна перетворити в сипучий матеріал методом спікання, щоб отримати деякі чудові властивості наноматеріалів. Оскільки ZrO_2 має хорошу термостійкість, він широко застосовується як теплоізоляційний матеріал, включаючи функціонально градуйований матеріал (FGM) та термічне бар'єрне покриття (TBC). У праці [53] наночастинки ZrO_2 розміром 10, 50, 80 та 100 нм виготовляли в сипучий матеріал відповідно за допомогою холодних та

ізостатичних процесів пресування. Виміряли коефіцієнт теплової дифузії, коефіцієнт гарячого розширення та питому теплоту цих сипучих матеріалів. Експериментальні результати показали, що після натискання та спікання наночастинок ZrO_2 наночастинки були виявлені в стані агрегації в сипучих матеріалах, однак у їхніх теплофізичних властивостях спостерігаються деякі ефекти розміру нанометрів. Було встановлено, що коефіцієнти теплової дифузії між 100-150 °C, очевидно, були різними, оскільки зразки виготовляли з ZrO_2 з різними розмірами нанометрів. Чим менше розмір частинок, тим вище коефіцієнт теплової дифузії. Коефіцієнт гарячого розширення зразка від 100 нм частинок ZrO_2 становив $96,9741 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ між 30-300 °C. Однак коефіцієнт гарячого розширення зразка від 10 нм частинок ZrO_2 становив $100,2345 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. З іншого боку, питома теплоємність насипного матеріалу з наночастинок ZrO_2 була набагато вищою, ніж у сипкого матеріалу з мікронових частинок ZrO_2 . При температурі понад 350 °C розмір наночастинок ZrO_2 ще більше вплинув на питому теплоту сипучого матеріалу. Зі зменшенням розміру наночастинок ZrO_2 питома теплоємність сипучого матеріалу постійно зростала.

У праці [54] розроблена проста, компактна та повністю автоматизована установка вимірювання коефіцієнта Зеєбека для точного вимірювання в широкому діапазоні температур (80–650 K). Градієнт температури точно регулюється під час вимірювання, і, таким чином, вимірювання коефіцієнта Зеєбека при бажаній середній температурі зразка може бути легко отримано. Унікальна конструкція криостата та тримача для зразків дозволяє охарактеризувати різновиди зразків без обмежень щодо їх геометричної форми, розміру та діапазону питомого опору, що є найважливішою особливістю проєктованого інструменту з низькою вартістю обладнання. Бажаний градієнт температури (ΔT) може бути досягнутий за допомогою двох нагрівників, що працюють від двоканального джерела живлення, і, таким чином, тепловий потік можна контролювати з обох боків зразка. Система використовує мінімальні вимірювальні прилади та вимірювальні прилади, які також мінімізують складність обладнання та зменшують перешкоди шуму в межах власних дротів,

що використовуються. Калібрування термопар та абсолютного шуму проводилось за допомогою константних, хромових та глиноземних проводів, а вимірювані дані з установки є дуже точними та добре відповідають вище згаданому.

Cu_2Se вважається перспективним термоелектричним матеріалом завдяки своїй унікальній структурі та відмінним експлуатаційним характеристикам. У праці [55] було синтезовано серію полікристалічних зразків $\text{Cu}_{2-x}\text{Na}_x\text{Se}$ ($x = 0, 0,01, 0,02, 0,03$ та $0,04$) шляхом комбінування гідротермічного синтезу та гарячого пресування для дослідження впливу Na-легування на мікроструктуру та термоелектричні властивості Cu_2Se . Порівняно з первозданим Cu_2Se , Na-допінг вводить численні мікропори, які можуть оптимізувати продуктивність теплового транспорту завдяки сильному ефекту розсіювання фононів інтерфейсів між мікропорами та зернами. Леговані зразки мають відмінні електричні властивості та низьку теплопровідність. Максимальне значення $ZT = 2,1$ отримують при 973 K для зразка $\text{Cu}_{1.96}\text{Na}_{0.04}\text{Se}$ з номінальним складом. Результати підтверджують, що введення Na в Cu_2Se є ефективною та зручною стратегією покращення термоелектричних характеристик сплаву Cu_2Se за рахунок зниження теплопровідності решітки.

1.2.1 Стаціонарні методи

Більшість експериментальних стаціонарних методів ґрунтується на спостереженні за температурним полем, яке створюють тепловим потоком у досліджуваному тілі. Для стаціонарного температурного поля застосовують закон Фур'є [23]

$$Q = -\lambda \frac{\partial t}{\partial n} F, \quad (1.9)$$

і диференціальне рівняння теплопровідності

$$\frac{\partial^2 t}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial z^2} = 0. \quad (1.10)$$

Ці рівняння дають можливість отримати частинні розв'язки для тіл певної геометричної форми за заданих умов однозначності. Розв'язання диференціальних рівнянь (1.9) і (1.10) для одномірного температурного поля тіла з простою геометричною формою дає змогу знайти його коефіцієнт теплопровідності

$$\lambda = \frac{Q}{t_{c1} - t_{c2}} K, \quad (1.11)$$

$$K = \frac{\delta}{F}, \quad K = \ln\left(\frac{d_2}{d_1}\right) \frac{1}{2\pi l}, \quad K = \left(\frac{1}{d_1} - \frac{1}{d_2}\right) \frac{1}{2\pi}, \quad (1.12)$$

де λ – коефіцієнт теплопровідності, Вт/(м·К); Q – тепловий потік, Вт; K – коефіцієнт форми досліджуваного матеріалу, відповідно для плоского, циліндричного та сферичного шару, 1/м; t_{c1} , t_{c2} – значення температури поверхонь дослідного зразка, °С; δ – товщина плоского шару, м; F – площа поверхні, через яку проходить тепловий потік, м²; l – довжина циліндричного шару, м; d_1 , d_2 – відповідно внутрішній і зовнішній діаметри циліндричного і сферичного шару досліджуваної речовини, м.

Вище приведена формула (1.11) є розрахунковим рівнянням стаціонарних методів пластини, коаксіальних циліндрів та кулі з відповідними коефіцієнтами форми досліджуваного матеріалу (1.12). Загальний принцип вимірювання коефіцієнта теплопровідності полягає у визначенні теплового потоку Q , що проходить через дослідний зразок заданих розмірів, і перепаду температури, вимірюваного на обох його ізотермічних поверхнях.

Стаціонарні методи пластини, коаксіальних циліндрів, кулі характеризуються простотою методики. Водночас під час їхньої практичної реалізації виникають труднощі з точністю вимірювання теплових потоків, що

проходять через досліджуваний матеріал. Незважаючи на те, що метод кулі дає можливість створити одномірний тепловий потік без застосування охоронних нагрівників та адіабатичних пристроїв, все ж таки відрізняється складністю виготовлення деталей кульової форми, вимагає строгого центрування куль, рівномірності заповнення кульового простору у випадку дослідження сипучого матеріалу. Для створення одномірного температурного поля у разі застосування методу пластини слід використовувати бічні нагрівники, тоді як для методу коаксіальних циліндрів – торцеві, використання яких можна уникнути за допомогою додаткового «утеплення» торців. Похибка вимірювання коефіцієнта теплопровідності матеріалів стаціонарними методами становить біля 5–10 %.

1.2.2 Нестационарні методи

Для дослідження теплопровідності методом нестационарного теплового потоку використовуються диференціальні рівняння з похідною за часом, які мають вигляд [56]:

$$\frac{\partial Q_{\tau}}{\partial \tau} = - \frac{\partial t}{\partial n} F, \quad (1.13)$$

$$c_p \rho \frac{\partial t}{\partial \tau} = \lambda \left(\frac{\partial^2 t}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial z^2} \right). \quad (1.14)$$

Розрахункові рівняння для нестационарних режимів теплопровідності є більш складними, ніж для стаціонарних. Тому нестационарні методи дослідження теплових властивостей є недостатньо розробленими і менш розповсюдженими, хоча вони мають ряд переваг порівняно зі стаціонарними методами, даючи змогу зменшити тривалість досліду, послабити вимоги до теплоізоляції.

Серед нестационарних методів слід виділити найбільш поширені: регулярного теплового режиму I та II роду, періодичного нагрівання

(температурних хвиль), монотонного нагрівання, гарячого дроту, паралельних дротів, лазерного спалаху.

Теорія регулярного теплового режиму була розроблена Г.М. Кондратьєвим [57] і надалі розвинена іншими дослідниками. Методи регулярного теплового режиму характеризуються упорядкованістю процесу, тобто температура в досліджуваному тілі не залежить від початкового стану, а визначається лише умовами на границі тіла.

Метод регулярного режиму I роду характеризується впорядкованою стадією охолодження (нагрівання) тіла в середовищі з температурою $t_c = \text{const}$ і коефіцієнтом тепловіддачі $\alpha = \text{const}$, при цьому змінення температури у часі для будь-якої точки тіла описується експоненціальною функцією

$$\vartheta = t - t_c = AUe^{-m\tau}, \quad (1.15)$$

де ϑ – надлишкова температура тіла, °C; t – температура у фіксованій точці тіла, °C; t_c – температура середовища, °C; A – коефіцієнт, що залежить від форми тіла і початкового розподілу температури; U – функція координат; m – темп охолодження (нагрівання), значення стале, тобто незалежне від координат і часу τ , K/c.

Експеримент проводять шляхом поміщення зразка в середовище (як правило, рідину) з температурою t_c , де створені умови нескінченно великого значення тепловіддачі α між рідиною і тілом. Теорія регулярного режиму встановлює залежність темпу нагрівання (охолодження) тіла від його фізичних характеристик, геометричної форми і розмірів, а також умов теплообміну з навколишнім середовищем. Визначення темпу нагрівання (охолодження) здійснюють на основі даних зміни температури тіла з часом $\ln \vartheta = f(\tau)$

$$m = \frac{\ln \vartheta_1 - \ln \vartheta_2}{\tau_2 - \tau_1}. \quad (1.16)$$

Коефіцієнт теплопровідності досліджуваного матеріалу визначають за розрахованим темпом охолодження (нагрівання).

До переваг методу регулярного режиму I роду можна віднести високу точність експерименту, незначну тривалість дослідів, простий вигляд формул для обробки експериментальних результатів. Недоліками методу є необхідність забезпечення експерименту краплинним середовищем (рідиною) з великим значенням коефіцієнта тепловіддачі, теорія методу вимагає сталої температури середовища t_c протягом усього дослідів.

Метод регулярного режиму II роду (квазістаціонарного режиму) характеризується тим, що змінення температури у всіх точках тіла в часі відбувається за лінійним законом зі швидкістю, рівною швидкості змінення температури середовища. У цьому випадку граничні умови характеризуються сталим коефіцієнтом тепловіддачі і температурою середовища t_p , що змінюється з постійною швидкістю m

$$t_p = t_c + m\tau. \quad (1.17)$$

Метод регулярного режиму II роду представляє собою деякий «ідеальний» варіант, важко реалізовуваний на практиці, тому що в більшості досліджуваних матеріалів шуканий коефіцієнт теплопровідності не є сталим, а істотно залежить від температури, тому реєстровані в процесі експериментів температури на осі та поверхні зразка виходять не у вигляді прямих ліній, а мають вигляд монотонних кривих ліній.

Метод монотонного нагрівання є узагальненням методу регулярного режиму II роду (квазістаціонарного режиму) на випадок змінної швидкості температурного перепаду в зразку і температурної залежності коефіцієнта теплопровідності [58].

У процесі проведення дослідів зразок нагрівають з постійним тепловим потоком на поверхні, а температуру тіла вимірюють поблизу поверхні та на осі,

що дає можливість для визначення коефіцієнта теплопровідності використати формулу [58]

$$\lambda = \frac{qR}{2K\Delta t} (1 + \sum \Delta \sigma), \quad (1.18)$$

де q – густина теплового потоку, що проходить крізь поверхню зразка, Вт/м²; R – радіус циліндра або кулі (для пластини R дорівнює половині її товщини), м; K – коефіцієнт форми для пластини, циліндра і кулі відповідно $K=1,2,3$; Δt – перепад температури між поверхнею і центром зразка, К; $\sum \Delta \sigma$ – поправки, що враховують нелінійність коефіцієнта теплопровідності, контактний опір, бічний теплообмін.

Реальні умови виконання експериментів методом монотонного теплового режиму не збігаються з теоретичними передумовами, тому необхідно завжди вносити поправки $\sum \Delta \sigma$. Виключення цих поправок конструктивним шляхом значно ускладнює схему приладів.

Метод регулярного режиму III роду (температурних хвиль) полягає у створенні на поверхні досліджуваного тіла гармонійних коливань температури, причому температура у внутрішніх точках зразка змінюється за гармонійним законом з тією ж частотою, що і температура поверхні [59]

$$t = t_c + A \cos(\omega \tau), \quad (1.19)$$

де t_c – середнє значення температури, °С; A – амплітуда гармонійних коливань, °С; ω – кутова частота гармонійних коливань, рад/с; τ – час, с.

Коливання температури на поверхні зразка досягають за допомогою періодичного теплового потоку. У разі досить великих частот коливань і за малої товщини зразка виявляється, що зрушення фаз майже не залежить від теплообміну на границях. Коефіцієнт температуропровідності зразка однозначно пов'язаний з кутом зрушення фаз, товщиною зразка і частотою коливань [58].

Коефіцієнт температуропровідності розраховують з настанням регулярного режиму шляхом визначення амплітуди коливань A_r та A_0 , за відношенням яких з використанням заздалегідь відомої теоретичної залежності визначають значення критерію $Pd = f(A_r/A_0)$,

$$a = (\omega r^2) / Pd, \quad (1.20)$$

де ω – кутова частота коливань температури, рад/с; r – радіальна відстань, м; Pd – критерій, що залежить від співвідношення A_r/A_0 ; A_r – максимальна амплітуда температури на відстані r від осі по радіусу зразка, °С; A_0 – максимальна амплітуда температури на осі зразка, °С.

Даний метод дає змогу визначити питому теплоємність досліджуваного матеріалу за вимірами амплітуди коливань температури, а, отже, і його коефіцієнт теплопровідності. Незважаючи на переваги методу температурних хвиль у можливості комплексного вимірювання теплофізичних величин в одному досліді, простоті реєстрації фазового зсуву температурних хвиль у часі, основними недоліками даного методу є низька точність вимірювання коефіцієнта температуропровідності та коефіцієнта теплопровідності, що обумовлено динамічними похибками через вплив теплоємності та періодичної складової потужності нагрівника, амплітудних періодичних складових температури, втрати зразком теплоти за рахунок теплообміну з навколишнім середовищем, контактний опір між зразком та нагрівником. Необхідною умовою застосування методу є зменшення товщини зразка, тому його застосування для сипучих матеріалів різного фракційного складу є неможливим.

Метод гарячого дроту широко застосовують для вимірювання коефіцієнта теплопровідності різних вогнетривких матеріалів. Даний метод стандартизований нормативами ISO8894-1 [60] та ISO8894-2 [61] як метод хрестовини та паралельних дротів, відповідно.

Метод хрестовини передбачає вимірювання коефіцієнта теплопровідності матеріалів значенням не вище 1,5 Вт/(м·К) (з використанням спаю термопари на

нагрівальному дроті) та не вище 15 Вт/(м·К) (у разі використання термометра опору у якості нагрівального дроту) в температурному діапазоні 20–1250 °С. Даний метод можна застосовувати для порошкових і гранульованих матеріалів.

Метод хрестовини базується на вимірюванні підвищення температури лінійного джерела теплоти, встановленого в зразку, під час виділення цим джерелом постійного теплового потоку протягом невеликого проміжку часу [62]. У якості джерела теплоти використовують дріт, через який пропускають електричний струм. У схемі методу застосовують два способи вимірювання температури гарячого дроту: 1) привареною термопарою до середини дротового нагрівника з перпендикулярно розміщеними до нього електродами; 2) безпосередньо дротовим нагрівником, який представляє собою платиновий термометр опору.

Після подачі напруги на дріт його температура змінюється за експоненціальним законом (у напівлогарифмічному масштабі – лінійному). Змінення температури з часом та значення потужності є достатніми для визначення коефіцієнта теплопровідності за формулою

$$\lambda = \frac{1}{4\pi} \frac{UI}{l} \frac{\ln\left(\frac{\tau_2}{\tau_1}\right)}{t_2 - t_1}, \quad (1.21)$$

де I – сила електричного струму, що проходить через дріт, А; U – падіння напруги на робочій ділянці, В; l – довжина робочої ділянки, м; t_2, t_1 – температура в моменти часу τ_2, τ_1 , відповідно, °С.

Метод паралельних дротів дає змогу здійснювати вимірювання коефіцієнта теплопровідності не вищого за 25 Вт/(м·К) від кімнатної температури до 1250 °С.

Суть методу полягає в задаванні сталої електричної потужності на дротові високого опору, що розміщується у дослідному зразку. Термопара вмонтована на певній відстані від гарячого дроту. Зростання температури з часом є мірою коефіцієнта теплопровідності матеріалу, з якого виготовлені дослідні зразки

$$\lambda = \frac{UI}{4\pi l} \frac{\text{Eu} \left(\frac{r^2}{4a\tau} \right)}{T(r, \tau) - T_0}, \quad (1.22)$$

де $T(r, \tau)$ – кінцева температура, К; T_0 – початкова температура, К; r – відстань між дротами, м; τ – час, мс; l – довжина робочої ділянки гарячого дроту, м; U – падіння напруги на робочій ділянці гарячого дроту, В; I – струм, що проходить через дріт високого опору, А; a – коефіцієнт температуропровідності, м²/с; Eu – число Ейлера.

Перевагами методу гарячого дроту є проста форма зразків, відсутність обмежень на мінімальне значення коефіцієнта теплопровідності випробовуваних матеріалів, можливість обмежитися одним датчиком температури. Недоліком методу гарячого дроту у випадку його застосування для вимірювання коефіцієнта теплопровідності сипучих вуглецевих матеріалів є непридатність для електропровідних матеріалів з різним фракційним складом, оскільки гранули складної форми із повітряними прошарками викликають неоднозначність у місцях контакту з гарячим дротом.

Висновки до розділу 1 і завдання досліджень

Ознайомившись та проаналізувавши сучасний стан проблеми дослідження фізичних властивостей сипучих вуглецевих матеріалів, зокрема коефіцієнта теплопровідності, можна зробити такі висновки:

- 1) Загальною науковою проблемою є визначення теплофізичних властивостей нових за складом сипких матеріалів залежно від температури та їх гранулометричного складу. Невирішеною частиною вказаної наукової проблеми є визначення коефіцієнта теплопровідності та масової ізобарної теплоємності вуглецевих сипких матеріалів залежно від температури та гранулометричного складу з використанням ЗКЗТ, що мають широке

застосування різних галузях промисловості і зокрема у пакувальній індустрії.

- 2) Дані з коефіцієнта теплопровідності сипких матеріалів, що наявні в розглянутій літературі, характеризуються широким діапазоном вимірювальних величин, неповнотою даних про фракційний склад.
- 3) Аналіз літературних джерел за методами дослідження теплопровідності показав, що стаціонарний метод дає можливість проводити дослідження сипучих електропровідних матеріалів в широкому діапазоні температур.
- 4) До невирішених питань визначення теплофізичних властивостей сипких матеріалів також відноситься мінімізація обсягу експериментальних досліджень, які як відомо потребують значних ресурсів. У той же час теоретичні методи, що базуються на аналітичних залежностях [3, 4, 16], мають суттєві обмеження. Ці методи застосовуються переважно для монодисперсних матеріалів і не враховують контактні ефекти між частинками сипкого матеріалу. Тому варіантом подолання зазначених труднощів може бути альтернативний підхід, що ґрунтується на математичному моделюванні механотермічної поведінки сипких матеріалів у дискретно-континуальному наближенні. Це має істотно прискорити і здешевити одержання відповідних результатів.
- 5) Для розробки нових армованих нанотрубками нанокомпозитів, зокрема полімерних, з використанням методів наномасштабної структурної механіки, що базуються на теоретичних засадах молекулярної механіки, найбільшого значення мають не отримані дані з механічних властивостей ОВНТ, а числові методики як потужний інструмент їх теоретичного прогнозування. Тому оволодіння цим інструментом може бути одним із важливих завдань магістерської дисертації.

Проведений літературний огляд дав змогу сформулювати головну мету дисертаційної роботи, яка полягає у дослідженні ефективних фізичних властивостей сипких, наноструктурних та наномодифікованих композитних матеріалів.

Для досягнення поставленої мети були сформульовані такі завдання:

1) Проаналізувати сучасний стан і тенденції розвитку теоретично-експериментальних досліджень фізичних властивостей сипких та наноструктурних матеріалів, обґрунтувати вибір методів дослідження.

2) Сформулювати математичну постановку екстремальної зворотної коефіцієнтної задачі теплопровідності (ЗКЗТ), яка дає змогу одночасно відновлювати дві теплофізичні властивості (коефіцієнт теплопровідності і ізобарну масову теплоємність). На базі методу скінченних різниць (МСР) розробити числову методику розв'язання ЗКЗТ та відповідне програмне забезпечення (ПЗ) у середовищі Mathcad.

3) Виконати тестування розробленої числової методики розв'язання ЗКЗТ на експериментальних даних квазістаціонарного методу коаксіальних циліндрів, отриманих під час дослідження сипких матеріалів. Провести порівняння відновлених значень теплофізичних коефіцієнтів з експериментом.

4) На основі дискретно-континуальних уявлень про сипке середовище сформулювати зворотну задачу механотермічного стану циліндричного шару сипкого матеріалу довільного матеріального та гранулометричного складу для визначення його ефективних теплофізичних властивостей та розробити відповідну методику та алгоритм її розв'язання. З використанням вільно відкритого ПЗ LIGGGHTS, побудованого на методі дискретного елемента (МДЕ) і призначеного для моделювання статичної та динамічної сипкого середовища, та аналітичного розв'язку Фур'є нестационарної одновимірної задачі теплопровідності суцільного середовища виконати верифікацію розробленого алгоритму за допомогою порівняння з даними отриманими за аналітичними залежностями.

5) Розробити програмний код для побудови дискретних моделей різних типів (armchair, zigzag, chiral) одношарових вуглецевих нанотрубок (ОВНТ) у середовищі вільно відкритого (ПЗ) Gmsh, що є необхідним для дослідження механічних властивостей ОВНТ.

6) Проаналізувати та уточнити формулювання лінійних і нелінійних співвідношень для визначення параметрів структурної механіки ОБНТ на основі енергетичних потенціалів та силових коефіцієнтів молекулярної механіки. На базі методу скінченних елементів (МСЕ) розробити числові моделі для дослідження модуля пружності ОБНТ різної хіральності та типорозміру у вигляді макросів на мові програмування APDL ANSYS Mechanical APDL.

7) У середовищі вільно відкритого ПЗ Gmsh розробити програмний код для побудови континуально-просторово-каркасних моделей функціоналізованих вуглецевих нанотрубок, вмонтованих у полімерну матрицю, що є необхідним для дослідження фізичних властивостей нових наномодифікованих полімерних композиційних матеріалів. Виконати числові дослідження ефективного значення модуля пружності функціоналізованих вуглецевих нанотрубок, вмонтованих у полімерну матрицю, методами структурної механіки.

8) Розробити числову модель полімерної тари та виконати числовий аналіз її міцності для випадку наномодифікованого армованого полімеру та порівняти з результатами, отриманими для інших конструкційних матеріалів.

9) Розробити рекомендації щодо впровадження нової методики визначення теплофізичних властивостей сипких матеріалів різного матеріального і гранулометричного складу та армованих полімерів з використанням функціоналізованих ОБНТ в пакувальній індустрії.

2 ВІДНОВЛЕННЯ ТЕПЛОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ СИПКИХ МАТЕРІАЛІВ ЗА ДОПОМОГОЮ РОЗВ'ЯЗАННЯ ЗВОРотної ЗАДАЧІ ТЕПЛОПРОВІДНОСТІ

Відомо, що ЗКЗТ відносяться до класу некоректно сформульованих задач, в яких порушується причинно-наслідковий зв'язок або третя умова Адамара [63, 64]. Тобто, розв'язок цих задач передбачає знаходження за відомим температурним полем, яке є наслідком, коефіцієнтів теплопровідності і теплоємності, які є причинами утворення цього температурного поля. Це виникає внаслідок того, що темп зміни температури у віддалених точках від поверхні зразка може бути меншим від темпу зміни температури на його поверхні. Таким чином, порушується неперервна залежність результатів від вихідних температурних даних. Крім того, вихідна інформація для розв'язання ЗКЗТ характеризується шумами (осциляціями) і похибками, які під час розв'язання задачі можуть значно підсилюватися. Необхідно відмітити, що некоректність постановки ЗКЗТ також проявляється у разі визначення двох і більше теплофізичних характеристик, оскільки одному значенню температури відповідає нескінченна множина пар коефіцієнтів, що є порушенням другої умови коректності за Адамаром [65].

2.1 Постановка задачі

Розглянемо математичну постановку прямої задачі нелінійної нестационарної теплопровідності для циліндричного шару

$$c_p(t)\rho \frac{\partial t}{\partial \tau} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r\lambda(t) \frac{\partial t}{\partial r} \right], r \in (r_1, r_2), \tau \in (0, T], \quad (2.1)$$

де c_p – масова ізобарна теплоємність, Дж/(кг·К); ρ – густина, кг/м³; t – температура, °С; τ – час, с; r – радіус, м; λ – коефіцієнт теплопровідності,

Вт/(м·К); r_1, r_2 – менший і більший радіуси циліндричного шару, відповідно, м;
 T – тривалість процесу, с.

Початкові умови для $\tau=0$:

$$t(r,0) = t_0(r), \quad (2.2)$$

Граничні умови для $\tau>0$:

$$\begin{cases} t(r_1, \tau) = t_1(\tau); \\ t(r_2, \tau) = t_2(\tau). \end{cases} \quad (2.3)$$

Рівняння теплопровідності (2.1) у разі його запису через коефіцієнт температуропровідності набуває вигляду

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r a(t) \frac{\partial t}{\partial r} \right], \quad r \in (r_1, r_2), \quad \tau \in (0, T], \quad (2.4)$$

де $a = \frac{\lambda}{c_p \rho}$ – коефіцієнт температуропровідності, м²/с.

Для замикання системи рівнянь (2.1)–(2.3) сформульованої ЗКЗТ потрібно щонайменше додати по одній умові для визначення кожного з невідомих коефіцієнтів λ і c_p (2.1) для $\tau>0$:

$$\begin{cases} q_E(r_q, \tau) = \frac{q_l(\tau)}{2\pi r_q}; \\ t_E(r_1, \tau) = t_1(\tau), \end{cases} \quad (2.5)$$

де q – густина теплового потоку, Вт/м²; q_l – лінійна густина теплового потоку, Вт/м; $r_q, r_t \in (r_1, r_2)$ – радіальні координати, в яких визначаються густина теплового потоку й температура всередині циліндричного шару, відповідно, м;
 E – індекс, який вказує на те, що величини отримані під час фізичного експерименту.

Система рівнянь (2.1)–(2.3), (2.5) є повним математичним формулюванням

одновимірної ЗКЗТ для циліндричного шару.

Для числового розв'язання ЗКЗТ використаємо метод послідовної мінімізації неув'язки [66], який базується на градієнтному методі. Цей метод передбачає екстремальне формулювання задачі, використовуючи функціонали неув'язки у вигляді:

$$\begin{cases} F_q(\lambda) = \frac{1}{2} [q_E(r_q, \tau) - q_M(\lambda, r_q, \tau)]^2; \\ F_t(c_p) = \frac{1}{2} [t_E(r_t, \tau) - t_M(c_p, r_t, \tau)]^2; \end{cases} \quad r_q, r_t \in (r_1, r_2), \tau \in (0, T], \quad (2.6)$$

де M – індекс, що відповідає модельним даним, які описуються (2.1)–(2.3); E – індекс, що відповідає експериментальним даним.

Для отримання виразів для ітераційного знаходження коефіцієнтів ЗКЗТ за градієнтним методом послідовної мінімізації неув'язки скористаємося розкладанням функцій $\lambda(q)$ і $c_p(t)$ в ряд Тейлора в околі експериментальних значень q_E і t_E до першого порядку малості:

$$\begin{cases} \lambda(q_E) = \lambda(q_M) + \frac{d\lambda(q_M)}{dq_M} (q_E - q_M); \\ c_p(t_E) = c_p(t_M) + \frac{dc_p(t_M)}{dt_M} (t_E - t_M). \end{cases} \quad (2.7)$$

Вирази (2.7) також можна отримати за допомогою дослідження функціоналів (2.6) на екстремум $\frac{dF_q(\lambda)}{dq_M} = 0$ і $\frac{dF_t(c_p)}{dt_M} = 0$. Далі після деяких перетворень нескладно отримати співвідношення (2.7).

Метод послідовної мінімізації неув'язки передбачає багатократне розв'язання прямої задачі (2.1)–(2.3) на кожному кроці інтегрування за часом. Тому для числової реалізації цього методу скористаємося добре апробованим методом скінченних різниць (МСР). Для цього виконаємо просторово-часову дискретизацію розрахункової області. Для рівномірної сітки будемо мати:

$$\omega_{hr} = \{(r_i, \tau_j)\}, r_i = r_1 + h(i-1), \tau_j = \Delta\tau_j, h = \frac{r_2 - r_1}{n-1}, \Delta\tau = \frac{T}{m}. \quad (2.8)$$

До рівняння (2.1) в лінійному його варіанті застосуємо консервативну явно-неявну різницеву схему на шеститочковому шаблоні з другим порядком апроксимації за координатою і часом [67, 68]

$$\begin{aligned} c_p \rho (t_i^{j+1} - t_i^j) \frac{(r_{i+1/2}^2 - r_{i-1/2}^2)}{2\Delta\tau} = \frac{1}{2} \left[r_{i-1/2} \lambda \frac{t_{i+1}^{j+1} - t_i^{j+1}}{h} - r_{i-1/2} \lambda \frac{t_i^{j+1} - t_{i-1}^{j+1}}{h} + \right. \\ \left. + r_{i+1/2} \lambda \frac{t_{i+1}^j - t_i^j}{h} - r_{i+1/2} \lambda \frac{t_i^j - t_{i-1}^j}{h} \right] + O(h^2 + \Delta\tau^2), 2 \leq i \leq n-1, 1 \leq j \leq m, \end{aligned} \quad (2.9)$$

$$\text{де } r_{i+1/2} = \frac{r_i + r_{i+1}}{2}, r_{i-1/2} = \frac{r_i + r_{i-1}}{2}, \text{ м.}$$

Система дискретних рівнянь (2.9) розв'язується методом триточної прогонки [67, 68]. У результаті розв'язання (2.9) на кожному кроці інтегрування за часом отримуємо поле значень температур, за яким визначаються модельні значення густини теплового потоку й температури в реперних точках, відповідно:

$$\begin{cases} q_k^{j+1} + \frac{q_{k+1}^{j+1} - q_k^{j+1}}{h} (r_q - r_k), r_q \in (r_k, r_{k+1}), q_k^{j+1} = \lambda \frac{t_{k+1}^{j+1} - t_{k-1}^{j+1}}{2h}; \\ t_M(r_t, \tau) = t_i^{j+1} + \frac{t_{i+1}^{j+1} - t_i^{j+1}}{h} (r_t - r_i), r_t \in (r_i, r_{i+1}). \end{cases} \quad (2.10)$$

Після заміни похідних на скінченні різниці в (2.7) отримуємо:

$$\begin{cases} \lambda^{l+1} = \lambda^l + \frac{\lambda^l - \lambda^{l-1}}{q_M^l - q_M^{l-1}} (q_E - q_M^l); \\ c_p^{l+1} = c_p^l + \frac{c_p^l - c_p^{l-1}}{t_M^l - t_M^{l-1}} (t_E - t_M^l), \end{cases} \quad (2.11)$$

де l – номер ітерації із визначення коефіцієнтів рівняння (2.9) на кожному кроці інтегрування за часом.

Критерієм закінчення ітерацій на кожному кроці інтегрування за часом рівняння (2.9) є виконання умови (2.6) у вигляді

$$\begin{cases} |q_E - q_M^l| \leq \delta_q; \\ |t_E - t_M^l| \leq \delta_t, \end{cases} \quad (2.12)$$

де δ_q, δ_t – похибки визначення модельних значень густини теплового потоку й температури, відповідно.

У разі відновлення тільки коефіцієнта температуропровідності формулювання ЗКЗТ дещо спрощується і включає рівняння (2.4) разом з початковими і граничними умовами (2.2), (2.3) і однією умовою по температурі в (2.6), яка необхідна для відновлення коефіцієнта температуропровідності на кожному кроці інтегрування за часом (2.4).

При цьому дискретний аналог рівняння (2.4) має вигляд

$$\begin{aligned} (t_i^{j+1} - t_i^j) \frac{(r_{i+1/2}^2 - r_{i-1/2}^2)}{2\Delta r} = & \left[\frac{1}{2} r_{i+1/2} a \frac{t_{i+1}^{j+1} - t_i^{j+1}}{h} - r_{i-1/2} a \frac{t_i^{j+1} - t_{i-1}^{j+1}}{h} + \right. \\ & \left. + r_{i+1/2} a \frac{t_{i+1}^j - t_i^j}{h} - r_{i-1/2} a \frac{t_i^j - t_{i-1}^j}{h} \right] + O(h^2 + \Delta\tau^2), \quad 2 \leq i \leq n-1, 1 \leq j \leq m, \end{aligned} \quad (2.13)$$

а співвідношення (2.11) набуває вигляду

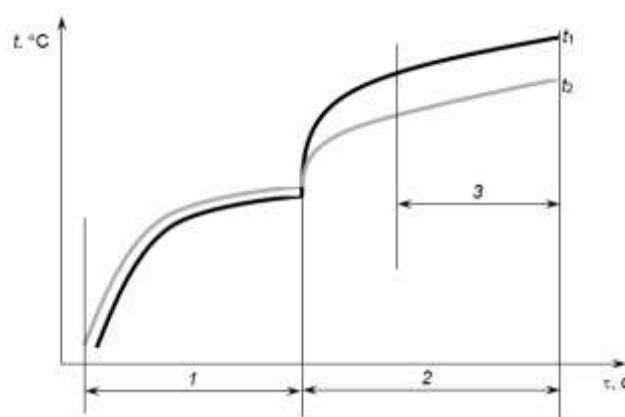
$$a^{l+1} = a^l + \frac{a^l - a^{l-1}}{t_M^l - t_M^{l-1}} (t_E - t_M^l). \quad (2.14)$$

Алгоритм розв'язання ЗКЗТ методом послідовної мінімізації неув'язки у разі відновлення двох коефіцієнтів є таким. За початковий розподіл температури береться стаціонарне поле. Задаються початкові значення коефіцієнтів теплопровідності і теплоємності. На кожному часовому рівні розглядаються цикл мінімізації неув'язки, в якому спочатку розв'язується пряма задача (2.9), далі виконується деяке припущення значення коефіцієнтів і знову розв'язується пряма задача за нових значень коефіцієнтів. Затим розраховуються нові значення коефіцієнтів за (2.11), розв'язується пряма задача (2.9) і виконується перевірка

збіжності за (2.12). Цикл продовжується до виконання нерівності (2.12). Далі відбувається перехід на новий часовий рівень і цикл визначення коефіцієнтів повторюється. У разі відновлення тільки одного коефіцієнта (температуропровідності) алгоритм є практично аналогічним. Різниця полягає лише у формі рівняння прямої задачі (2.13), для визначення нового значення коефіцієнта температуропровідності використовується (2.14) і перевірка збіжності виконується тільки за температурою в (2.12).

2.2 Методика числового розв'язання

Для розв'язання ЗКЗТ використовувалися експериментальні дані, що були отримані на установці, яка побудована на квазістаціонарному методі циліндричного шару [69, 70] в якій рівень температур забезпечувався фоновими нагрівниками, а перепад температури і вихід на квазістаціонарний режим – центральним нагрівником (рисунок 2.1). При цьому для виконання розрахунків використовувалася тільки квазістаціонарна ділянка розігріву матеріалу. Під час експериментів, окрім граничних температур циліндричного шару, також визначалася температура в середині шару і густина теплового потоку крізь шар.



1 – ділянка нагрівання фоновим нагрівником; 2 – ділянка нагрівання центральним нагрівником; 3 – ділянка квазістаціонарного режиму нагрівання;

t_1, t_2 – температури внутрішньої і зовнішньої сторін циліндричного шару,

відповідно

Рисунок 2.1 – Схема зміни температури на границях циліндричного шару в експериментальній установці

Для числової реалізації наведеної методики розв’язання ЗКЗТ застосовано програмне середовище Mathcad [71, 72].

Для тестування розглянутої методики розв’язання ЗКЗТ використані експериментальні дані [69, 70], які були проведені на сипкому матеріалі – кам’яновугільному сирому коксі гранулометричним складом 0–10 мм і насипною густиною 600 кг/м^3 . Параметри експериментальної комірки методу коаксіальних циліндрів були такими: $d_1=26 \text{ мм}$, $d_2=70 \text{ мм}$ – внутрішній та зовнішній діаметри циліндричного шару, відповідно; $d_3 = \sqrt{d_1 d_2}$ – діаметр, за якого контролювалася температура всередині циліндричного шару; $q_l = UI/l$ – лінійна густина теплового потоку крізь циліндричний шар, Вт/м; U – різниця потенціалу на центральному нагрівнику, В; I – сила струму на центральному нагрівнику, А/м²; l – довжина центрального нагрівника, м.

Для розрахунків обрано три ділянки із квазістаціонарним режимом нагрівання циліндричного шару (рисунок 2.2) в інтервалі зміни температур 730–950 °С. Рівень температур вищий за 730 °С був вибраний для того, щоб мінімізувати вплив летючих на результати досліджень.

Порядок розрахунків теплофізичних властивостей на кожній квазістаціонарній ділянці був такий. Спочатку виконується згладжування експериментальних даних (рисунок 2.2), або за допомогою регуляризації за Тихоновим [67], або апроксимації поліномами, або функціями Mathcad [71], наприклад, такими як `supsmooth()`, `ksmooth()`. Далі задаються геометричні параметри циліндричного шару, виконується дискретизація розрахункової області за (2.8), визначається початкове значення розподілу температури із розв’язання стаціонарної задачі типу (2.9) (коли $c_p = 0$) з використанням експериментальних значень t_1 , t_2 (рисунок 2.2) у початковий момент часу і задаються початкові значення теплофізичних коефіцієнтів і похибки визначення модельних значень густини теплового потоку й температури для (2.12). Потім на

кожному кроці інтегрування за часом розв'язується ЗКЗТ за допомогою розв'язання прямої задачі (2.9) в ітераційному циклі з уточненням значень коефіцієнтів (2.11). При цьому критерієм закінчення ітерацій на кожному кроці інтегрування за часом є виконання умови (2.12). Після проведення розрахунків на кожній квазістаціонарній ділянці визначаються середня температура ділянки і відповідні середні значення відновлених коефіцієнтів. При цьому перші три кроки за часом відкидаються, тобто не приймають участь в осередненні.

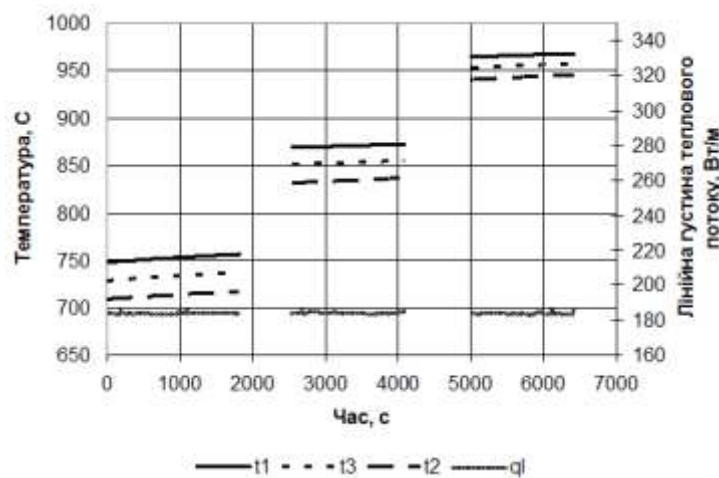


Рисунок 2.2 – Експериментальні дані трьох ділянок із квазістаціонарним режимом нагрівання циліндричного шару сипкого матеріалу [69, 70]

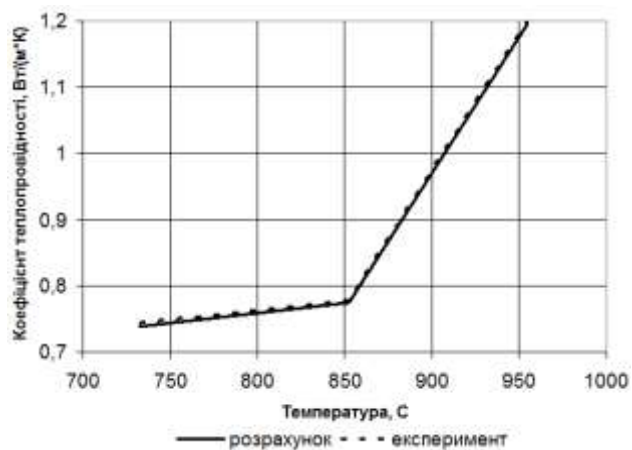
У разі відновлення тільки значення коефіцієнта температуропровідності замість прямої задачі (2.9) розв'язується задача (2.13) з уточненням шуканого коефіцієнту за (2.14) і перевіркою збіжності тільки за температурою в (2.12).

2.3 Результати числового дослідження теплофізичних властивостей сипких матеріалів

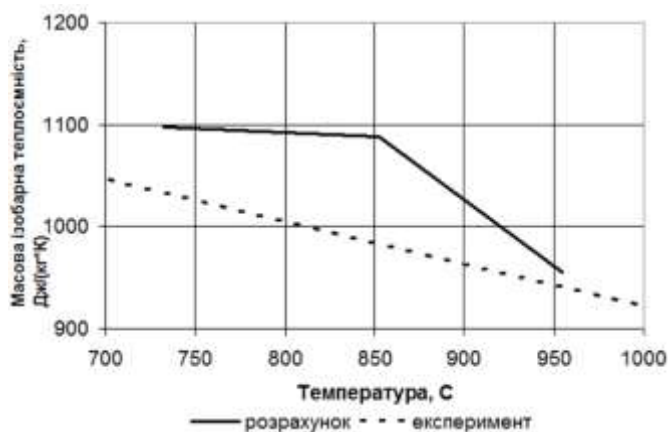
Результати тестування запропонованої методики на даних (рисунок 2.2) та їх порівнянням з експериментом наведено на рисунку 2.3.

Аналіз отриманих даних (рисунок 2.3) підтверджує працездатність

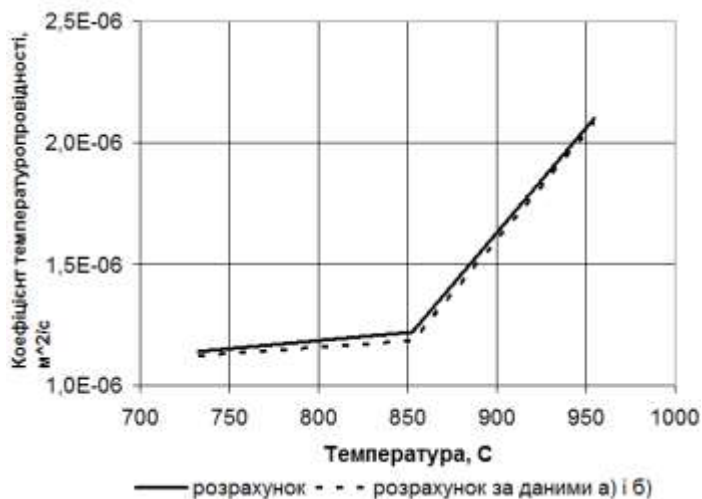
запропонованої методики, оскільки похибка визначення коефіцієнта теплопровідності становить 0,46 %, а масової ізобарної теплоємності – 1,63–10,77 %, що є цілком достатнім для їх використання в інженерних розрахунках промислового (пакувального) обладнання.



a)



б)



в)

a) – коефіцієнт теплопровідності (порівняння з [69, 70]); *б*) – масова ізобарна теплоємність (порівняння з [73]); *в*) – коефіцієнт температуропровідності

$$\text{(порівняння з } a = \frac{\lambda}{c_p \rho} \text{)}$$

Рисунок 2.3 – Результати розв’язання ЗКЗТ

Порівняння відновленого значення коефіцієнта температуропровідності (рисунок 2.3, *в*) виконувалося з використанням формули $a = \frac{\lambda}{c_p \rho}$, де λ і c_p є відновленими значеннями під час їхнього спільного визначення (рисунок 2.3, *в*, *б*). Розбіжність між цими даними не перевищує 3 %.

Висновки до розділу 2

1) Розглянута екстремальна постановка і методика числового розв’язання ЗКЗТ з використанням градієнтного методу для одночасного відновлення λ і c_p , або тільки коефіцієнта температуропровідності. Розроблено відповідне програмне забезпечення у середовищі Mathcad [71].

2) Виконано тестування розробленої методики на експериментальних даних [69, 70]. Проведено порівняння відновлених значень теплофізичних коефіцієнтів з експериментом.

3) Похибка визначення теплофізичних властивостей сипких матеріалів за допомогою розв’язання ЗКЗТ не перевищує для коефіцієнта теплопровідності 0,46 % і масової ізобарної теплоємності 1,63–10,77 %, що є цілком достатнім для їхнього використання в інженерних розрахунках промислового (пакувального) обладнання.

3 ВИЗНАЧЕННЯ ЕФЕКТИВНИХ ЗНАЧЕНЬ ТЕПЛОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ СИПКИХ МАТЕРІАЛІВ

3.1 Методика дослідження теплофізичних властивостей сипких матеріалів

В основі методики визначення ефективних теплофізичних властивостей сипких матеріалів є числове розв'язання такої задачі. Нехай, маємо циліндричний об'єм діаметром d і висотою 2δ , який спочатку заповнюється частинками сипкого матеріалу до стану механічної рівноваги. На початку процесу урівноваження температури в циліндрі його нижня частина $(0; -\delta)$ піддається температурі T_{cold} , а верхня $-(0; +\delta) - T_{hot}$ ($T_{hot} > T_{cold}$) (рисунок 3.1, *а*). Далі відбувається адіабатний процес урівноваження температури по висоті циліндра. У результаті отримуємо рівноважну температуру T_m і час τ_{est} , за який ця температура встановилася (рисунок 3.1, *б*).

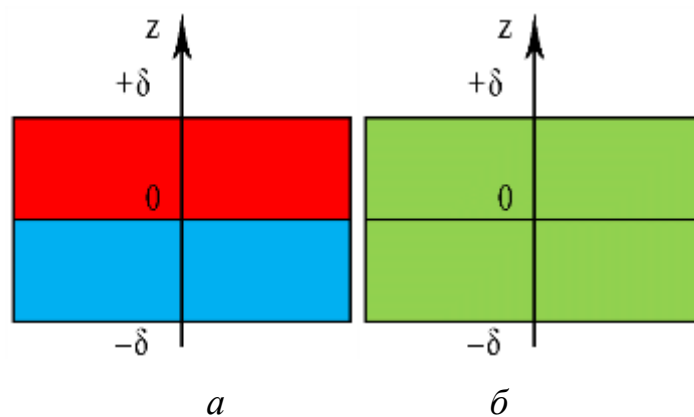


Рисунок 3.1 – Схема теплообміну між гранулами в шарі сипкого матеріалу:

а – на початку процесу; *б* – урівноважений стан

При цьому вважається, що частинки сипкого матеріалу мають сферичну форму, а їхні фізичні властивості приймаються ізотропними.

На першому етапі розрахунків моделюється механічний процес заповнення

циліндричного шару (рисунок 3.1) частинками сипкого матеріалу різного гранулометричного складу під дією гравітаційних сил до стану механічної рівноваги. Зазначена процедура виконується за допомогою розв'язання системи дискретних рівнянь методу дискретного елемента (МДЕ) вигляду [74–79]:

$$\begin{cases} m_i \frac{d\mathbf{v}_i}{d\tau} = m_i \mathbf{b} + \sum_{j=1}^k \mathbf{F}_{ij}; \\ I_i \frac{d\boldsymbol{\omega}_i}{d\tau} = \sum_{j=1}^k (\mathbf{T}_{ij} + \mathbf{M}_{ij}), \end{cases} \quad (3.1)$$

де m_i – маса i -ї частинки, кг; τ – час, с; i – індекс частинки, відносно якої розглядається система рівнянь (1); \mathbf{v}_i – вектор лінійної швидкості центра маси частинки, м/с; I_i – момент інерції, кг·м²; $\boldsymbol{\omega}_i$ – вектор кутової швидкості, рад/с; \mathbf{b} – вектор масової сили, Н/кг; \mathbf{F}_{ij} – вектор зовнішньої сили, що діє на частинку i через контакт з частинкою j , Н; j – індекс частинки, що взаємодіє з частинкою i ; k – кількість частинок, що перебувають у контакті з частинкою i ; \mathbf{T}_{ij} – зовнішній крутний момент, пов'язаний з контактною взаємодією частинок i та j , Н·м; \mathbf{M}_{ij} – момент опору коченню, Н·м.

Розрахунки за системою рівнянь (3.1) виконуються з використанням відомих значень механічних властивостей гранул сипкого матеріалу: E , ν , e , μ_s , μ_r , ρ .

Далі виконуються розрахунки теплообміну в циліндрі, що заповнено сипким матеріалом, з відомими істинними значеннями теплофізичних властивостей гранул: c_p , λ , ρ . Дискретне рівняння теплопередачі для сипкого середовища, що складається з окремих частинок, має вигляд [80]

$$m_{pi} c_{pi} \frac{dT_{pi}}{d\tau} = \sum_{\text{contact } i-j} \dot{Q}_{pi-pj}, \quad (3.2)$$

де m_{pi} – маса i -ї частинки, кг; c_{pi} – теплоємність i -ї частинки, Дж/(кг·К); T_{pi}

– абсолютна температура i -ї частинки, К; $\dot{Q}_{pi-pj} = h_{ci-j} \Delta T_{pi-pj}$ – кількість теплоти, що передається крізь контакти між частинкою i та j -и частинками, Дж/с (Вт);

$h_{ci-j} = \frac{4\lambda_{pi}\lambda_{pj}}{\lambda_{pi} + \lambda_{pj}} \sqrt{A_{contact\ i-j}}$ – коефіцієнт теплопередачі між частинками крізь їх контакти, Вт/К; λ_{pi} – коефіцієнт теплопровідності i -ї частинки, Вт/(м·К); $A_{contact\ i-j}$ – площа контакту між частинками i та j , м².

Величина $\frac{\sum_{contact\ i-j} \dot{Q}_{pi-pj}}{V_{pi}}$ (Вт/м³) є дивергенцією густини теплового потоку i -ї частинки, де V_{pi} – об'єм i -ї частинки, м³. Тому для визначення потужності теплового потоку частинок сипкого матеріалу, наприклад, у верхній частині циліндра (рисунк 3.1) можна скористатися простим підсумовуванням

$$N = \sum_{k=1}^K \left(\sum_{contact\ i-j} \dot{Q}_{pi-pj} \right)_k, \quad (3.3)$$

де K – кількість частинок сипкого матеріалу.

Для розрахунків ефективних значень a , λ , c_p використовується аналітичний розв'язок нестационарного рівняння теплопровідності для половини необмеженої пластини за граничних умов першого роду і адіабатної умови на середині пластини в континуальному наближенні.

Одновимірне рівняння нестационарної лінійної теплопровідності суцільного середовища має вигляд

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = a \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}, \quad (3.4)$$

де T – абсолютна температура, К; τ – час, с; $a = \frac{\lambda}{c_p \rho}$ – температуропровідність, м²/с; λ – коефіцієнт теплопровідності, Вт/(м·К); c_p –

масова ізобарна теплоємність, Дж/(кг·К); ρ – густина, кг/м³; z – поперечна координата, м.

Початкові умови для (3.4):

$$T(z)|_{\tau=0} = T_0, \quad (3.5)$$

де $T_0 = T_{hot}$ – початкова температура, К.

Граничні умови (3.4) для $\tau > 0$:

$$\left. \frac{dT}{dz} \right|_{z=\pm\delta} = 0, \quad (3.6)$$

$$T|_{z=0} = T_c, \quad (3.7)$$

де T_c – температура стінки (або рівноважна температура T_m), К.

Аналітичний розв’язок Фур’є (3.4)–(3.7) за Ликовим [81] для визначення розподілу температури має вигляд

$$T(z, \tau) = T_c + (T_0 - T_c) \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{2}{\mu_n} \cos\left(\mu_n \frac{z}{\delta}\right) \exp(\mu_n^2 Fo), \quad (3.8)$$

де $\mu_n = (2n-1)\frac{\pi}{2}$; δ – половина висоти циліндра, м; $Fo = \frac{a\tau}{\delta^2}$ – число Фур’є.

Диференціюючи (3.8) можна отримати розподіл градієнта температури у напівпластині

$$\frac{dT(z, \tau)}{dz} = (T_0 - T_c) \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \frac{2}{\delta} \sin\left(\mu_n \frac{z}{\delta}\right) \exp(\mu_n^2 Fo) \quad (3.9)$$

Звідки розподіл густини теплового потоку знаходиться за формулою

$$q(z, \tau) = -\lambda \frac{dT(z, \tau)}{dz}. \quad (3.10)$$

Розглянута методика визначення ефективних теплофізичних властивостей сипких матеріалів (3.1)–(3.10) не передбачає врахування теплообміну конвекцією та випромінюванням.

3.2 Алгоритм визначення ефективних значень теплофізичних властивостей сипких матеріалів

Алгоритм розв'язання сформульованої задачі може бути таким:

1) Розв'язання системи рівнянь (3.1) з моделювання механічного процесу заповнення циліндричного шару (рисунок 3.1) частинками сипкого матеріалу різного гранулометричного складу до стану механічної рівноваги за умови однакової температури. Визначення насипної густини шару сипкого матеріалу за формулою

$$\rho_{bulk} = \frac{\sum_{m=1}^M \rho_m N_m V_m}{2\delta A}, \quad (3.11)$$

де ρ_m – істинна густина гранул, кг/м³; A – площа основи циліндра, м²; 2δ – висота циліндра, м; M – кількість розмірів частинок у гранулометричному складі сипкого матеріалу; N_m – кількість частинок m -го розміру, м³; $V_m = \frac{4}{3}\pi r_m^3$ – об'єм частинок m -го розміру, м³; r_m – радіус частинок m -го розміру, м.

Формула (3.11) передбачає її застосування як для моно- так і полідисперсного шару (для однакового або різних діаметрів частинок). Щодо фракційного складу досліджуваних модельних сумішей, то його структуру наведено далі за текстом (рисунки 3.3, 3.5, 3.6).

2) Присвоєння верхній половині циліндра (рисунок 3.1, а) температури T_{hot} , а нижній – T_{cold} . Розв’язання нестационарної задачі теплопровідності (3.2) з моделювання адіабатного процесу урівноваження температури в циліндричному шарі сипкого матеріалу і побудова графіків зміни температури частинок (дискретного середовища) залежно від координати z і часу $T^D(z, \tau)$, $\tau < \tau_{est}$. Визначення потужності теплового потоку частинок сипкого матеріалу у верхній та нижній частинах циліндричного шару сипкого матеріалу за формулою (3.3) для моменту часу $\tau < \tau_{est}$.

3) Знаходження ефективного значення коефіцієнта температуропровідності a_{eff} континуального середовища за допомогою побудови еквівалентного до $T^D(z, \tau)$ графіка $T(z, \tau)$ (апроксимуючої функції) за формулою (3.8) з

використанням умови $\max_{[0;+\delta]} R^2$. Тут $R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (T_i^D - T_i)^2}{\sum_{i=1}^N (T_i^D - \bar{T}^D)^2}$ – коефіцієнт

детермінації; N – кількість частинок на інтервалі $[0;+\delta]$; T_i^D – температури частинок сипкого матеріалу на інтервалі $[0;+\delta]$, визначені за розв’язком дискретного рівняння (3.2), К; T_i – континуальне поле температури на інтервалі $[0;+\delta]$, отримане за (3.8), К; $\bar{T}^D = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N T_i^D$ – середнє арифметичне, К.

Визначення градієнта температури $\left. \text{grad} T \right|_{\substack{z=0+ \\ \tau < \tau_{est}}}$ за формулою (3.9).

4) Визначення для моменту часу $\tau < \tau_{est}$:

– густини теплового потоку за формулою

$$q(0, \tau) = \frac{N(\tau)}{A}, \quad (3.12)$$

де $N(\tau)$ – потужність теплового потоку частинок сипкого матеріалу у верхній половині циліндричного шару (рисунок 4.1), що визначається за формулою (3), Вт; $A = \pi R^2$ – площа основи циліндра, м²;

– ефективного коефіцієнта теплопровідності (3.10)

$$\lambda_{eff} = - \frac{q(0, \tau)}{\left. \text{grad} T \right|_{z=0+}^{\tau \langle \tau_{est}}}, \quad (3.13)$$

– ефективного значення ізобарної масової теплоємності

$$c_p = \frac{\lambda_{eff}}{a_{eff} \rho_{bulk}}. \quad (3.14)$$

Наведений алгоритм (3.11)–(3.14) визначення ефективних значень теплофізичних властивостей сипких матеріалів доцільно реалізувати з використанням МДЕ.

3.3 Результати числових досліджень із визначення ефективних теплофізичних властивостей сипких матеріалів. Верифікація методики

Для визначення ефективних значень теплофізичних властивостей сипких матеріалів використовується вільно відкритий програмний код LIGGGHTS [82], що побудований на методі МДЕ [74–80]. При цьому для спрощення математичного опису статички і динаміки сипкого середовища гранули приймаються частинками сферичної форми з відповідними еквівалентними діаметрами згідно гранулометричного складу.

Визначення ефективних значень теплофізичних властивостей сипкого матеріалу проведено на прикладі модельного матеріалу різного гранулометричного складу.

Розрахункові значення істинних фізичних властивостей модельного матеріалу взяті такими:

– модуль пружності – $E=5,0$ МПа;

- коефіцієнт Пуассона – $\nu=0,45$;
- коефіцієнт реституції – $e=0,7$;
- коефіцієнт тертя ковзання – $\mu_s=0,05$;
- коефіцієнт тертя кочення – $\mu_r=0,0$;
- густина – $\rho=2000 \text{ кг/м}^3$;
- коефіцієнт теплопровідності – $\lambda=5 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$;
- масова ізобарна теплоємність – $c_p=500 \text{ Дж/(кг}\cdot\text{К)}$.

Результати числових досліджень механотермічного стану циліндричного шару сипкого середовища за дискретною і континуальною моделями наведено на рисунках 3.2–3.6. Для візуалізації динаміки фізичних полів під час адіабатного урівноваження температури в шарі сипкого матеріалу (рисунки 3.2, 3.3) використовуються файли стандарту *.vtk і вільно відкритий графічний пакет для інтерактивної візуалізації ParaView [83].

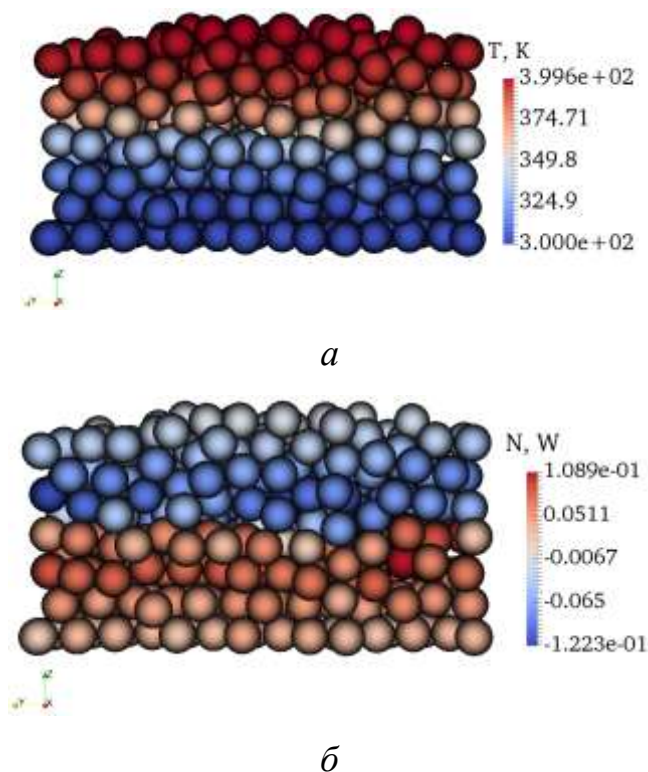
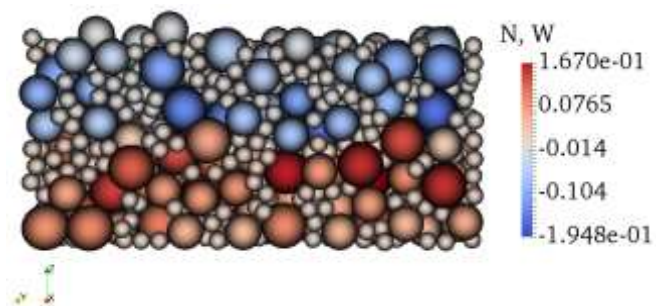
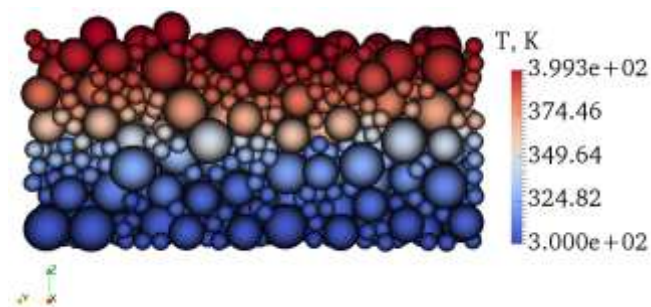


Рисунок 3.2 – Результати числового моделювання теплообміну між частинками сипкого матеріалу під час процесу адіабатного урівноваження температури за умови $\tau=40 \text{ с}$; $d=8 \text{ мм}$ (100 %): *a* – температура, К; *б* – потужність теплового потоку

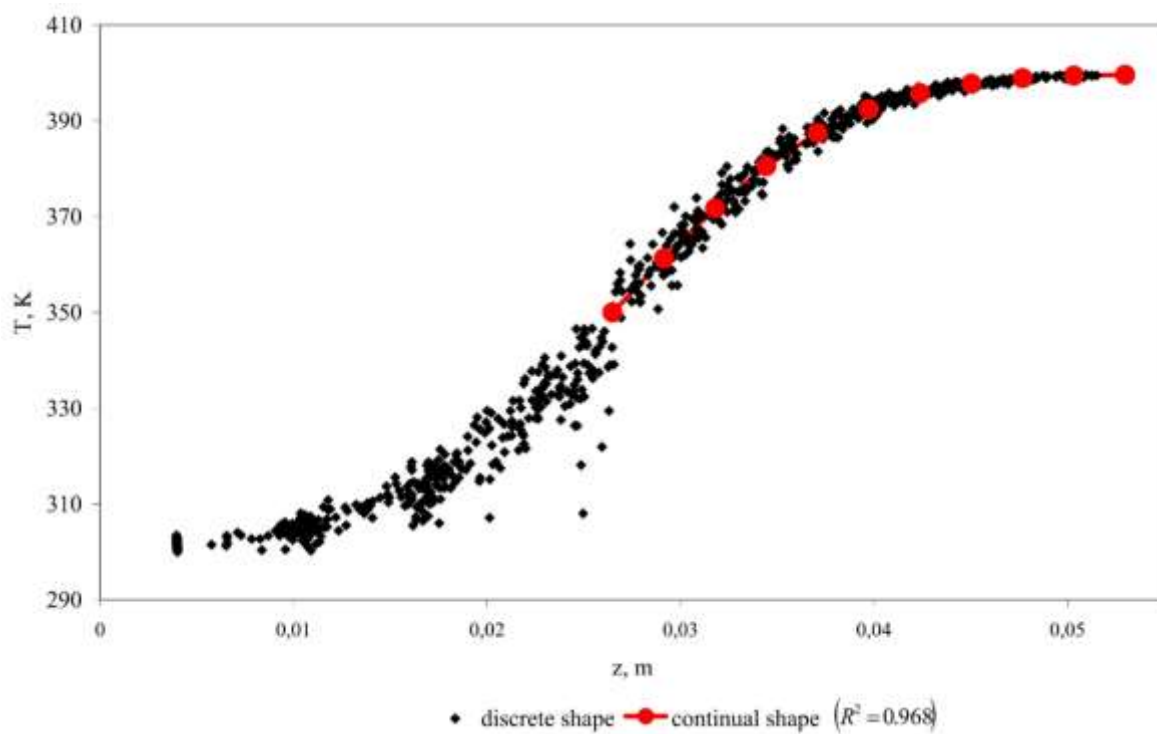


a

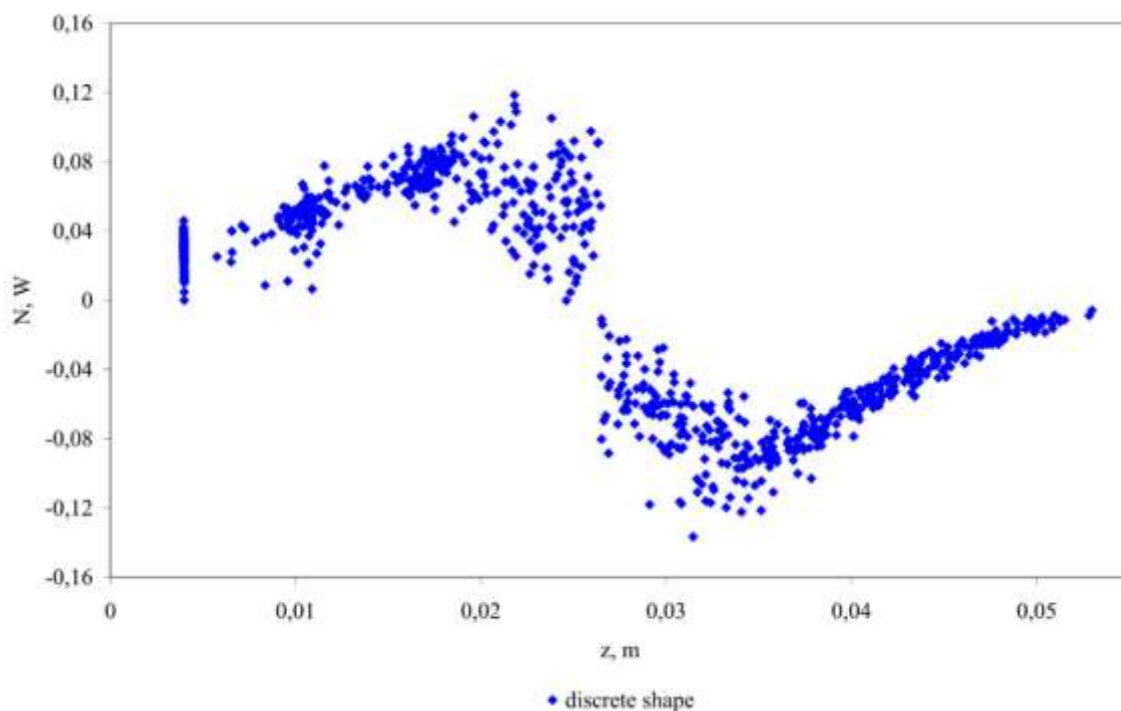


б

Рисунок 3.3 – Результати числового моделювання теплообміну між частинками сипкого матеріалу під час процесу адіабатного урівноваження температури за умови $\tau=40$ с; $d=4$ мм (30 %), $d=8$ мм (40 %), $d=10$ мм (30 %): *a* – температура, К; *б* – потужність теплового потоку

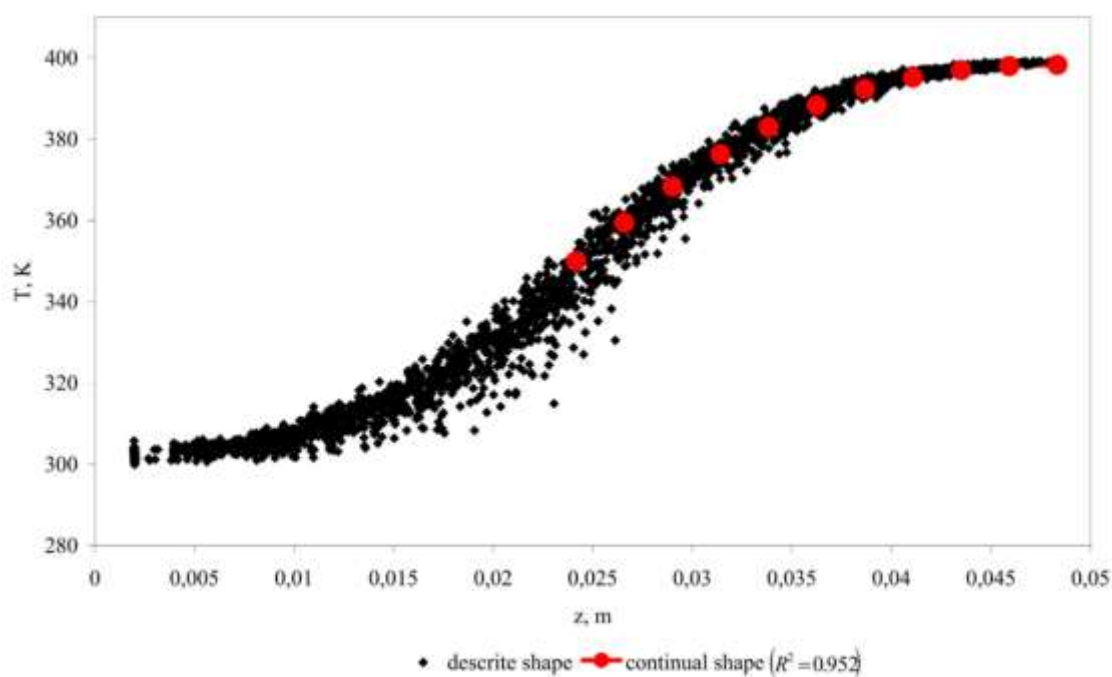


a

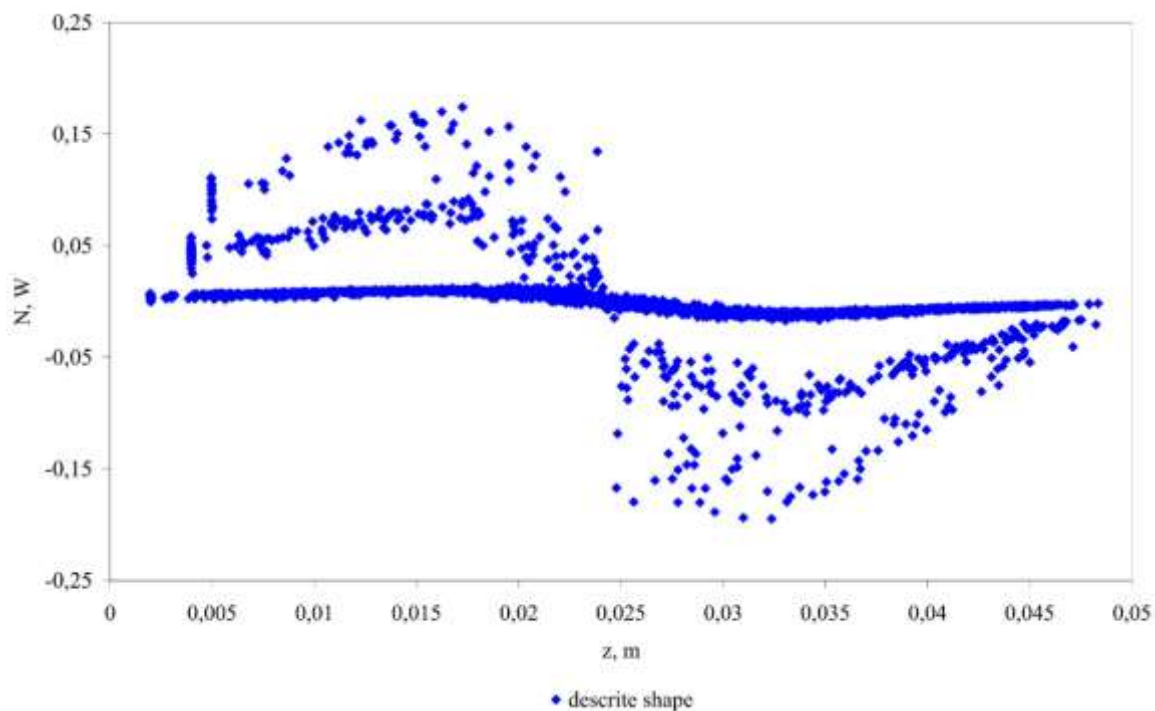


б

Рисунок 3.4 – Результати розрахунків теплообміну між частинками сипкого матеріалу під час процесу адіабатного урівноваження температури ($\tau=40$ с) за гранулометричного складу $d=8$ мм (100 %): *а* – поле температури (дискретна і континуальна форми); *б* – потужність теплового потоку частинок (дискретна форма)



а



б

Рисунок 3.5 – Результати розрахунків теплообміну між частинками сипкого матеріалу під час процесу адіабатного урівноваження температури ($\tau=40$ с) за полідисперсного гранулометричного складу $d=4$ мм (30 %), $d=8$ мм (40 %), $d=10$ мм (30 %); *а* – поле температури (дискретна і континуальна форми); *б* – потужність теплового потоку частинок (дискретна форма)

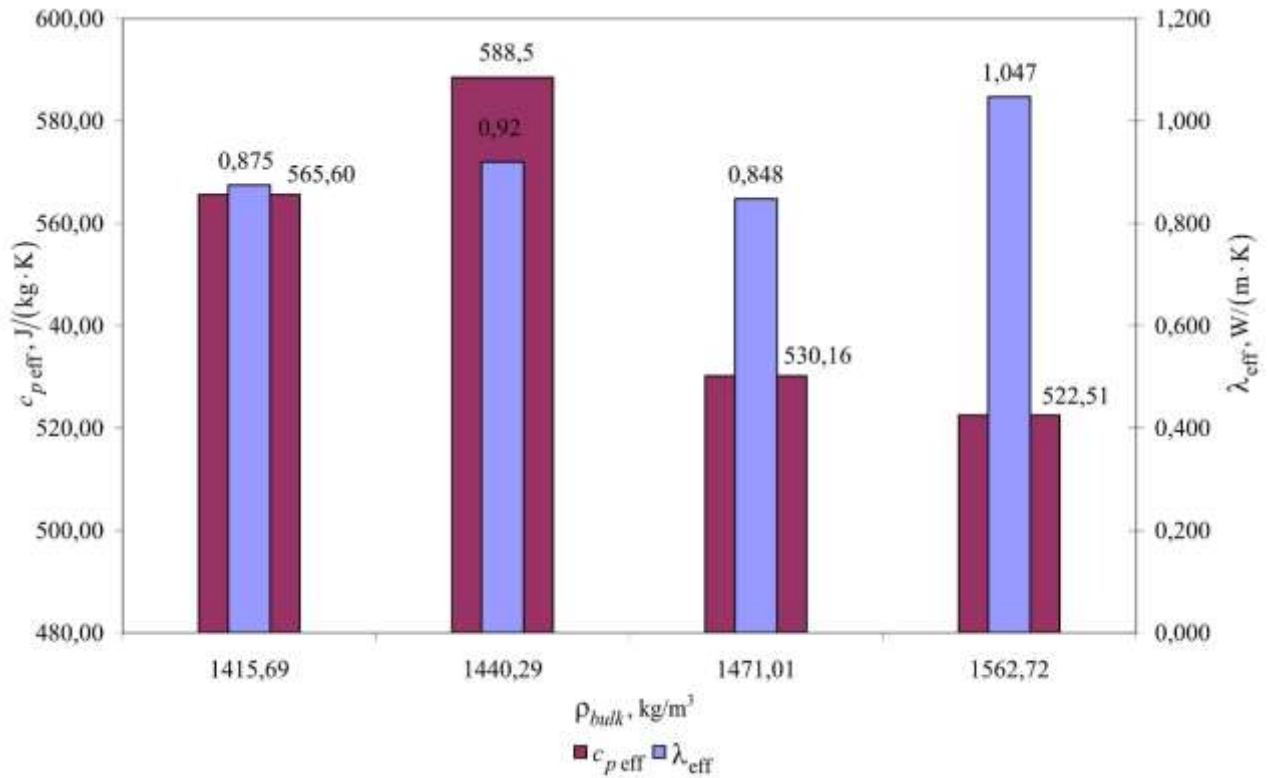


Рисунок 3.6 – Результати розрахунків ефективних значень теплофізичних властивостей сипкого матеріалу залежно від гранулометричного складу: $d=8$ мм (100 %) – $\rho_{bulk}=1415,69$ кг/м³; $d=10$ мм (100 %) – $\rho_{bulk}=1440,29$ кг/м³; $d=6$ мм (100 %) – $\rho_{bulk}=1471,01$ кг/м³; $d=4$ мм (30 %), $d=8$ мм (40 %), $d=10$ мм (30 %) – $\rho_{bulk}=1562,72$ кг/м³

Для верифікації запропонованої методики використано формули для визначення ефективних значень коефіцієнтів провідності сумішей Замотринської [84] і Дульнева [25]

$$\lambda_{eff} = \lambda \left(1 - \frac{1 - \alpha}{1/(1 - \nu) - \alpha/3} \right), \quad (3.15)$$

$$\lambda_{eff} = \lambda \left(C^2 + \nu(1 - C)^2 + \frac{2\nu C(1 - C)}{\nu C + 1 - C} \right), \quad (3.16)$$

де $\nu = \lambda_{air} / \lambda$; λ_{air} – коефіцієнт теплопровідності повітря, Вт/(м·К);

λ – істинний коефіцієнт теплопровідності сипкого матеріалу, Вт/(м·К);
 α – об’ємна частка повітря в сипкому матеріалі; β – об’ємна частка частинок сипкого матеріалу; C – параметр сипкого матеріалу, що визначається з рівняння $2C^3-3C^2+1=\beta$.

Результати порівняння наведено в таблиці 3.1 та на рисунку 3.7.

Таблиця 3.1 – Порівняння результатів розрахунків ефективних значень коефіцієнта теплопровідності сипкого матеріалу

| Методика розрахунку | $d=6$ мм, $\beta=0,736$ | $d=8$ мм, $\beta=0,708$ | $d=10$ мм, $\beta=0,722$ | $d=4$ мм (30 %), $d=8$ мм (40 %), $d=10$ мм (30 %), $\beta=0,781$ |
|---|----------------------------|----------------------------|-----------------------------|--|
| λ_{eff} (Вт/(м·К)), методика (3.1)–(3.14) | 0,848 | 0,878 | 0,921 | 1,047 |
| $\lambda_{eff}^{(15)} / \delta\lambda$ (Вт/(м·К)/%), формула (3.15) | 0,989/16,72 | 1,101/25,45 | 1,045/13,46 | 0,811/22,54 |
| $\lambda_{eff}^{(16)} / \delta\lambda$ (Вт/(м·К)/%), формула (3.16) | 0,597/29,54 | 0,668/23,86 | 0,632/31,33 | 0,485/53,64 |
| $\lambda_{eff}^{(m)} / \delta\lambda$ (Вт/(м·К)/%), середнє по формулам (3.15),(3.16) | 0,793/6,49 | 0,885/0,79 | 0,838/9,01 | 0,648/38,11 |

Примітка: $\delta\lambda = \frac{\lambda_{eff} - \lambda_{eff}^{(15)}}{\lambda_{eff}} 100$, $\lambda_{eff}^m = \frac{\lambda_{eff}^{(15)} + \lambda_{eff}^{(16)}}{2}$.

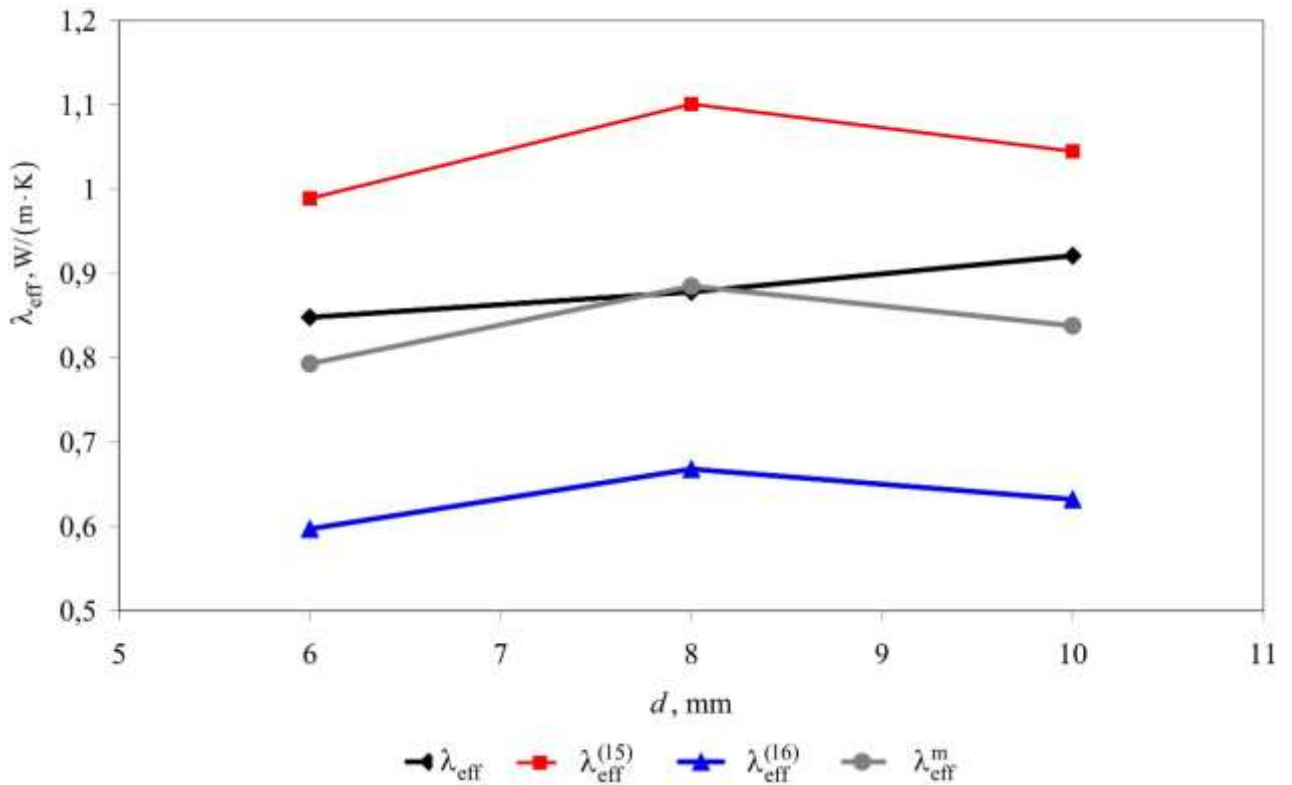


Рисунок 3.7 – Результати розрахунків ефективних значень коефіцієнта теплопровідності монодисперсного сипкого матеріалу залежно від діаметра сферичних гранул

На відміну від рівняння (3.2) у формулах (3.15), (3.16) явно не враховується гранулометричний склад та контактні пари з безпосередньою взаємодією між частинками сипкого матеріалу з певним термічним опором. Саме ці чинники істотно впливають на ефективне значення коефіцієнта теплопровідності дискретної системи.

За результатами верифікації випливає, що дані розрахунків ефективної теплопровідності за розробленою методикою (3.1)–(3.14) відрізняються від даних, отриманих за осередненими теоретичними залежностями (3.15), (3.16), в межах 0,8–9,0 %. Враховуючи те, що насипна густина сипкого матеріалу за представленою методикою визначається точно, то оцінка похибки визначення ефективної ізобарної масової теплоємності повинна бути не гірше за ефективний коефіцієнт теплопровідності.

Висновки до розділу 3

1) Сформульовано нестационарну задачу механотермічного стану циліндричного шару сипкого матеріалу для визначення його ефективних теплофізичних властивостей. На відміну від багатьох експериментальних підходів така постановка задачі дає змогу одночасного дослідження двох теплофізичних властивостей: коефіцієнта теплопровідності та ізобарної масової теплоємності.

2) На базі дискретно-континуальних уявлень про сипке середовище сформульовано теоретичні основи методики поставленої задачі та виконано розробку алгоритму визначення ефективних значень теплофізичних властивостей сипких матеріалів. За наявності в довідниках даних з істинних значень фізичних властивостей матеріалів пропонована методика дає змогу відмовитись від проведення складних та витратних експериментальних досліджень.

3) За розробленою методикою виконано числове дослідження ефективних значень теплофізичних властивостей сипких матеріалів на прикладі модельного матеріалу. Показано, що зі зростанням розміру сферичних частинок монодисперсного сипкого модельного матеріалу від 6 мм до 10 мм ефективний коефіцієнт теплопровідності зростає на 8,6 %, а ізобарна масова теплоємність навпаки зменшується на 11,0 %.

4) Проведено верифікацію розробленої методики, яка показала збіжність результатів розрахунків з даними, отриманими за осередненими теоретичними залежностями в межах 0,8–9,0 %. Це дає підставу для застосування розробленої методики для числового аналізу теплових режимів у континуальному наближенні процесів та обладнання, де застосовуються сипкі матеріали, і зокрема у пакувальному обладнанні.

4 ВИЗНАЧЕННЯ МОДУЛЯ ПРУЖНОСТІ ОДНОШАРОВІ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК МЕТОДАМИ СТРУКТУРНОЇ МЕХАНІКИ

Вуглецеві нанотрубки, до яких належать одношарові вуглецеві нанотрубки (ОВНТ)/(SWCNT), з моменту їх відкриття в 1991 р. Іїїма [85], набули широкого застосування в різних галузях науки і техніки. Завдяки своїм унікальним механічним, тепловим та електричним властивостям ОВНТ характеризуються виключно високою жорсткістю, міцністю і пружністю, і зазвичай використовуються як ідеальний армувальний матеріал для нового класу нанокомпозитів [86], у тому числі й полімерних.

4.1 Побудова просторово-каркасних моделей ОВНТ

Одним із способів побудови просторово-каркасних моделей ОВНТ є метод згортання гексагональної структури графенового листа [86] (рисунок 4.1).

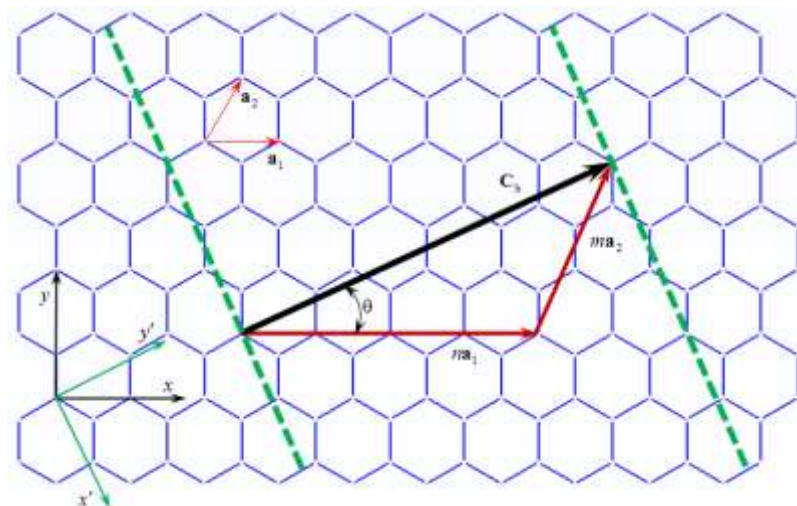


Рисунок 4.1 – Структура і геометричні параметри гексагональної решітки графенового листа

Співвідношення для визначення основних геометричних параметрів ОВНТ [86, 87] згідно з рисунком 4.1 містять:

- хіральный вектор

$$\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2, \quad (4.1)$$

де (n, m) – індекси хіральності; $\mathbf{a}_1 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2}\right)a$, $\mathbf{a}_2 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2}\right)a$ – одиничні базисні вектори гексагональної решітки; $a = \sqrt{3}a_{C-C}$ – довжина одиничного вектора; $a_{C-C} = 0,1421$ нм – довжина ковалентного зв'язку С-С у стані рівноваги;

- довжину кола ОВНТ

$$L = |\mathbf{C}_h| = a\sqrt{n^2 + m^2 + nm}; 0 \leq |m| \leq n; \quad (4.2)$$

- діаметр ОВНТ

$$d = \frac{L}{\pi}; \quad (4.3)$$

- хіральный кут

$$\Theta = \arctg\left(\frac{\sqrt{3}m}{2n+m}\right); 0 \leq |\Theta| \leq 30^\circ. \quad (4.4)$$

Індекси хіральності однозначно визначають тип ОВНТ. Так, наприклад, структура з (n, n) характеризує нанотрубку типу «крісло» ОВНТ (armchair), а структура $(n, 0)$ – нанотрубку типу «зигзаг» ОВНТ (zigzag). У разі $0 \leq |m| \leq n$ утворюється структура (n, m) типу «хіральна» ОВНТ (chiral). Тип ОВНТ також однозначно визначається хіральним кутом (4): $\Theta = 0^\circ$ – «зигзаг» ОВНТ, $\Theta = 30^\circ$ – «крісло» ОВНТ, $0^\circ < \Theta < 30^\circ$ – «хіральна» ОВНТ.

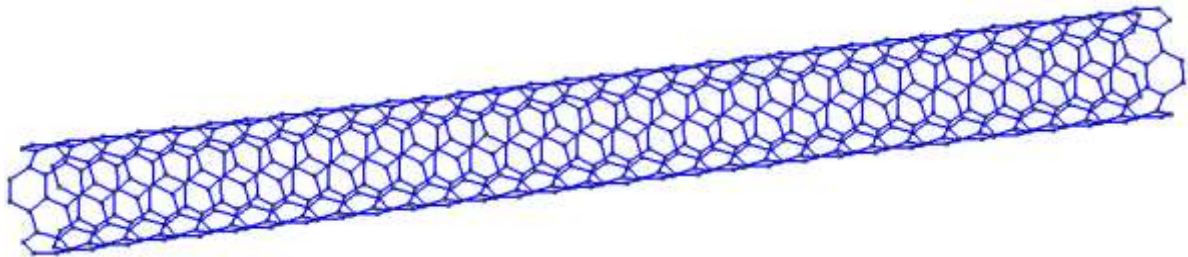
Як вище зазначено, одним із можливих способів побудови ОВНТ усіх трьох типів є метод згортання листа графену (рисунок 4.1) у напрямку хірального

вектора C_h . При цьому перерахунок координат атомів вуглецю решітки графену на решітку ОВНТ здійснюється за формулою [39]

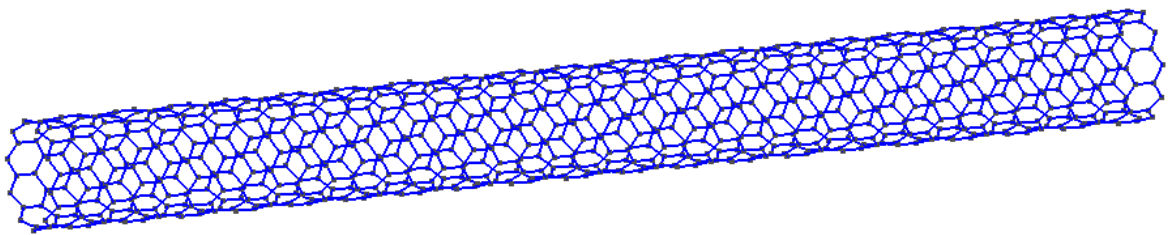
$$(X, Y, Z) = \left[R \cos\left(\frac{y'}{R}\right) R \sin\left(\frac{y'}{R}\right) x' \right], \quad (4.5)$$

де X, Y, Z – декартові координати атомів нанотрубки; $R = d/2$ – радіус нанотрубки; $x' = x \cos \Theta + y \sin \Theta$, $y' = -x \sin \Theta + y \sin \Theta$ – координати атомів листа графену в повернутій на хіральний кут Θ декартовій системі координат $y'Ox'$ (рисунок 4.1); x, y – вихідні декартові координати атомів листа графену.

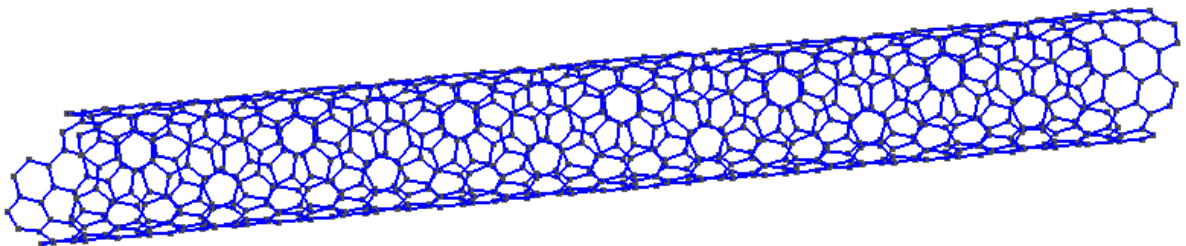
З використанням залежностей (4.1)–(4.5) розроблено програмний код на мові програмування C у середовищі вільно відкритого програмного забезпечення Gmsh [40]. Результати побудови каркасно-просторових моделей ОВНТ різних типів, діаметра й довжини наведено на рисунку 4.2.



a



б



в

a – кріслоподібна ОБНТ (armchair, (5,5)) діаметром $d = 0,678$ нм і довжиною $l = 7,753$ нм; b – зигзагоподібна ОБНТ (zigzag, (10,0)), $d = 0,783$ нм і $l = 8,597$ нм; c – хіральна ОБНТ (chiral, (8,4)), $d = 0,829$ нм і $l = 7,895$ нм

Рисунок 4.2 – Просторово-каркасні моделі різних типів ОБНТ

4.2 Формулювання нелінійної задачі на базі потенціалу Morse

Відомо, що для прогнозування механічних властивостей нанотрубок використовується теорія молекулярної механіки (ММ). Згідно з цією теорією за відсутності сил van der Waals та електростатичної взаємодії повна стерична потенціальна енергія, обумовлена валентністю зв'язаних взаємодій, має вигляд [45–48]

$$U_{total} = U_r + U_{\Theta} + U_{\tau}. \quad (4.6)$$

Потенціальна енергія розтягу ковалентного зв'язку двохатомних молекул описується модифікованою функцією потенціалу Morse з параметрами для гібридизованих зв'язків sp^2 , отриманої на основі експериментальних даних, має вигляд

$$U_r = D_e \left\{ \left[1 - e^{-\beta(\Delta r)} \right]^2 - 1 \right\}, \quad (4.7)$$

де $D_e = 0,6031$ нН·нм – енергія дисоціації; $\beta = 26,25$ нм⁻¹ – підгінний параметр; Δr – зміна довжини ковалентного зв'язку типу C–C, нм.

Потенціальна енергія зміни кута між ковалентними зв'язками C–C–C описується співвідношенням

$$U_{\Theta} = \frac{1}{2} k_{\Theta} (\Delta \Theta)^2 \left[1 + k_{sextic} (\Delta \Theta)^4 \right] \quad (4.8)$$

де k_{Θ} – силова константа опору зміни кута між ковалентними зв'язками С–С–С, нН·нм/рад²; $k_{sextic} = 0,754$ рад⁻⁴; $\Delta\Theta$ – зміна кута між ковалентними зв'язками С–С–С, рад.

Потенціальна енергія зміни кута скручування ковалентного зв'язку С–С (U_{ϕ}) та інверсії атомів поза площиною (U_{ω})

$$U_{\tau} = U_{\phi} + U_{\omega} = \frac{1}{2} k_{\tau} (\Delta\phi)^2, \quad (4.9)$$

де k_{τ} – силова константа опору зміни кута скручування ковалентного зв'язку С–С та інверсії атомів поза площиною, нН·нм/рад²; $\Delta\phi$ – зміна кута скручування зв'язку С–С, рад.

У результаті диференціювання залежностей (4.7)–(4.9) здійснюється перехід від енергетичних параметрів молекулярної механіки до силових характеристик структурної механіки (СМ), таких як сила розтягу ковалентного зв'язку С–С, момент зміни кута між зв'язками С–С–С і крутний момент зв'язку С–С, відповідно:

$$F(\Delta r) = \frac{dU_r}{d(\Delta r)} = 2\beta D_e [1 - e^{-\beta(\Delta r)}] e^{-\beta(\Delta r)}, \quad (4.10)$$

$$M(\Delta\Theta) = \frac{dU_{\Theta}}{d(\Delta\Theta)} = k_{\Theta} \Delta\Theta [1 + 3k_{sextic} (\Delta\Theta)^4], \quad (4.11)$$

$$T(\Delta\phi) = \frac{dU_{\tau}}{d(\Delta\phi)} = k_{\tau} \Delta\phi. \quad (4.12)$$

Для подальшого використання рівнянь (4.10)–(4.12) їх необхідно виразити відносно відповідних деформацій:

$$F(\varepsilon_r) = 2\beta D_e [1 - e^{-\beta(\varepsilon_r L)}] e^{-\beta(\varepsilon_r L)}, \quad (4.13)$$

$$M(\varepsilon_{\Theta}) = k_{\Theta} \varepsilon_{\Theta} \Theta [1 + 3k_{sextic} (\varepsilon_{\Theta} \Theta)^4], \quad (4.14)$$

$$T(\varepsilon_\tau) = k_\tau(\varepsilon_\tau \phi), \quad (4.15)$$

де $\varepsilon_r = \Delta r / L$ – деформація розтягу ковалентного зв'язку C–C; $L = 0,1421$ нм – довжина ковалентного зв'язку C–C; $\varepsilon_\Theta = \Delta\Theta / \Theta$ – деформація вигину ковалентного зв'язку C–C–C; $\Theta = 0,7$ рад; $\varepsilon_\tau = \Delta\phi / \phi$ – деформація скручування ковалентного зв'язку C–C; $\phi = 0,7$ рад.

Для завершення формулювання задачі необхідно також визначити співвідношення між зсувним поперечним зусиллям S і деформацією поперечного зсуву ε_s , що буде розглянуто далі.

4.3 Формулювання лінійної задачі

Постановка лінійної задачі статичної пружності передбачає використання квадратичних форм для потенціальних функцій ММ [43–45] разом з теорією балок Тимошенко першого порядку СМ [49], що дає змогу встановити зв'язок між параметрами жорсткості перерізу балки структурної механіки та константами силового поля молекулярної механіки:

$$U_r = \frac{1}{2} k_r (\Delta r)^2, \quad (4.16)$$

$$U_\Theta = \frac{1}{2} k_\Theta (\Delta\Theta)^2, \quad (4.17)$$

$$U_\tau = \frac{1}{2} k_\tau (\Delta\phi)^2, \quad (4.18)$$

$$U_A = \frac{1}{2} \frac{EA}{L} (\Delta L)^2, \quad (4.19)$$

$$U_M = \frac{1}{2} \frac{EI}{L} (2\alpha)^2, \quad (4.20)$$

$$U_T = \frac{1}{2} \frac{GJ}{L} (\beta)^2, \quad (4.21)$$

де k_r – силова константа опору розтягу ковалентного зв'язку С–С, нН/нм; U_A – енергія деформації однорідної балки (стрижня) довжиною L під час чисто осьового навантаження, Дж; E – модуль пружності, Па; ΔL – осьова деформація балки, м; A – площа перерізу балки, м²; U_M – енергія деформації однорідної балки під час чистого вигину від прикладеного моменту, Дж; $I = I_{yy} = I_{zz}$ – момент інерції перерізу балки колового перерізу, м⁴; α – кут вигину на кінцях балки, рад; U_T – енергія деформації однорідної балки під час чистого скручування, Дж; G – модуль зсуву, Па; J – полярний момент інерції, м⁴.

Зв'язок між молекулярною і структурною системами встановлюється на основі принципу енергетичної еквівалентності між відповідними величинами у рівняннях (4.16)–(4.18) і (4.19)–(4.21) [43–45]. Це передбачає рівність між собою таких величин як $U_r = U_A$, $U_\Theta = U_M$, $U_\tau = U_T$, $\Delta r = \Delta L$, $\Delta \Theta = 2\alpha$ і $\Delta \phi = \beta$, та дає змогу отримати прямі співвідношення між параметрами структурної механіки EA, EI, EJ і параметрами молекулярної механіки: k_r, k_Θ, k_τ (між балочним елементом і ковалентним зв'язком С–С ОБНТ) [43–45]:

$$k_r = \frac{EA}{L}, \quad k_\Theta = \frac{EI}{L}, \quad k_\tau = \frac{GJ}{L}. \quad (4.22)$$

Для колового перерізу балки (зв'язку С–С) діаметром d параметри січення визначаються за такими формулами: $A = \frac{\pi d^2}{4}$ – площа, м², $I = \frac{\pi d^4}{64}$ – момент інерції, м⁴ і $J = \frac{\pi d^4}{32}$ – полярний момент інерції, м⁴. Тоді, використовуючи рівняння (4.22) і силові константи ММ можна визначити діаметр зв'язку С–С та ефективні модулі пружності та зсуву [44, 45]:

$$d = 4 \sqrt{\frac{k_{\ominus}}{k_r}}, \quad E = \frac{k_r^2 L}{4\pi k_{\ominus}}, \quad G = \frac{k_r^2 k_{\tau} L}{8\pi k_{\ominus}^2}. \quad (4.23)$$

4.4 Умови проведення розрахунків модуля пружності нанотрубок

Числова оцінка модуля пружності ОБНТ різних типів виконувалася на базі одновісного випробування та програмного забезпечення ANSYS Mechanical APDL [49] з використанням лінійних і нелінійних СЕ балочного типу кругового перерізу, що базуються на теорії Тимошенко. При цьому для переходу на наномасштабний рівень використовувався множник 10^9 . Для перевірки коректності застосування цих СЕ виконувалась оцінка коефіцієнта гнучкості $\frac{GAL^3}{EI} > 1000$ [49], який для ОБНТ набагато більший за 1000, де $L = 0,1421$ нм – довжина СЕ балочного типу (ковалентного зв'язку С-С). Для реалізації умов одновісного навантаження один кінець ОБНТ піддавався закріпленню за шістьма ступенями свободи, а другий – одновісній деформації та закріпленню за двома іншими координатами. Для побудови каркасно-просторових моделей ОБНТ різних типів, задання типу СЕ, фізичних властивостей, граничних умов та виконання розрахунків в автоматичному режимі розроблено відповідні макроси на мові програмування APDL ANSYS. Однак, для побудови геометричних моделей ОБНТ також можна використовувати програмне забезпечення Gmsh [40] (рисунок 4.2) і записувати спеціальний текстовий файл з інформацією про лінії з номерами та координатами їхніх точок, які далі потім підставляти в макрос APDL ANSYS. Після виконання розрахунків модуль пружності розраховувався за формулою [39–48]

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon}, \quad (4.24)$$

де $\sigma = \frac{F}{A}$ – нормальне напруження, нПа; F – повна сила реакції опори, нН;
 $A = \pi D t$ – площа перерізу ОБНТ, нм²; D – середній діаметр ОБНТ, нм;
 $t = 0,34$ нм – товщина стінки ОБНТ; $\varepsilon = \frac{\Delta l}{l}$ – одновісна деформація; $\Delta l = 0,1$ нм – абсолютна одновісна деформація; l – довжина нанотрубки, нм.

Розв'язання лінійних задач статичної пружності з метою оцінки модуля пружності ОБНТ виконувалися за даними статей [44, 45]. Згідно з [44] силовим константам молекулярної механіки ($k_r = 651,694$ нН/нм, $k_\Theta = 0,875$ нН·нм/рад², $k_\tau = 0,278$ нН·нм/рад²) відповідають такі значення параметрів структурної механіки (23): $d = 0,147$ нм, $E = 5,49$ ТПа, $G = 0,871$ ТПа, $A = 0,0169$ м², $I = I_{zz} = I_{yy} = 0,266 \cdot 10^{-4}$ м⁴, $J = 0,453 \cdot 10^{-4}$ м⁴. СЕ – BEAM4 – лінійний, двовузловий. Геометричні параметри цього СЕ встановлюються командою APDL – Real Constant, якою задаються A , I_{zz} , I_{yy} товщина СЕ вздовж осей Z , Y і J . Фізичні властивості СЕ, а саме ефективні модулі пружності та зсуву, задаються командою APDL – MP. Тип аналізу – Static. Геометричні параметри каркасно-просторових моделей ОБНТ різних типів, параметри їх дискретизації та результати числової оцінки модулів пружності за даними [44] наведено в таблиці 4.1 і на рисунку 4.3.

Відповідно до силових констант молекулярної механіки [45] ($k_r = 786$ нН/нм, $k_\Theta = 0,901$ нН·нм/рад²) і коефіцієнта Пуассона $\nu = 0,0344$ значення параметрів структурної механіки становлять: $d = 0,135$ нм, $E = 7,754$ ТПа, $G = 3,475$ ТПа, $A = 0,0144$ м², $I = I_{zz} = I_{yy} = 0,165 \cdot 10^{-4}$ м⁴, $J = 0,33 \cdot 10^{-4}$ м⁴. За СЕ обрано BEAM188, який є також лінійним і двовузловим. Геометричні параметри цього СЕ задаються в GUI Menu Path через Sections>Beam>Common Sections>User Section, або встановлюються командами APDL – SECTYPE, SECOFFSET і SECDATA. Останньою командою задаються такі величини як A , I_{zz} , I_{yy} , J , товщина СЕ вздовж осей Z і Y . Фізичні властивості СЕ, також як і в [44], задаються командою APDL – MP. Тип аналізу – Static. Результати числової

оцінки модулів пружності ОБНТ різних типів за даними [45] наведено в таблиці 4.1, 4.2 і на рисунку 4.4.

Розв'язання нелінійної задачі на базі потенціалу Morse виконувалось для таких значень силових констант молекулярної механіки [48]: $k_{\Theta} = 1,42 \text{ нН}\cdot\text{нм}/\text{рад}^2$, $k_{\phi} = 0,278 \text{ нН}\cdot\text{нм}/\text{рад}^2$. За СЕ обрано BEAM189, який є нелінійним і тривузловим. Згідно з [49] для задання нелінійної поведінки СЕ використовується узагальнений поперечний переріз балочного елемента, за якого співвідношення між узагальненою деформацією та узагальненим напруженням вводяться безпосередньо. При цьому ані геометричні властивості балочного СЕ, ані механічні властивості матеріалу не вказуються явно. Під узагальненим напруженням мають на увазі осьову силу, момент вигину, крутний момент та поперечні зсувні зусилля, а під узагальненою деформацією відповідно розуміють осьову деформацію, кривизну вигину, кривизну скручування і деформацію поперечного зсуву, відповідно. На відміну від [48], у [49] наведено більш загальну форму співвідношень між узагальненим напруженням і узагальненою деформацією балочного елемента, яка для випадку ОБНТ набуває вигляду:

$$\begin{bmatrix} F \\ M \\ M \\ T \\ S \\ S \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} AE(\epsilon_r) & & & & & \\ & IE(\epsilon_{\Theta}) & & & & \\ & & IE(\epsilon_{\Theta}) & & & \\ & & & JG(\epsilon_{\tau}) & & \\ & & & & AG(\epsilon_s) & \\ 0 & & & & & AG(\epsilon_s) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \epsilon_r \\ \epsilon_{\Theta} \\ \epsilon_{\Theta} \\ \epsilon_{\tau} \\ \epsilon_s \\ \epsilon_s \end{bmatrix}, \quad (4.25)$$

Графіки зміни осьової сили залежно від осьової деформації, моменту вигину від кривизни вигину, крутного моменту від кривизни скручування, що використовуються під час розрахунків, наведено на рисунку 4.5. Оскільки в [48] інформація про залежність між зсувним поперечним зусиллям S і деформацією поперечного зсуву ϵ_s зовсім відсутня, то для оцінки залежності

$S(\varepsilon_s) = AG(\varepsilon_s)\varepsilon_s$ запропоновано використовувати $F(\varepsilon_r) = AE(\varepsilon_r)\varepsilon_r$ за формулою (4.13) і відомі співвідношення між G і E вигляду $G = E/[2(1+\nu)]$, де $\nu = 0,0344$ [45] – коефіцієнт Пуассона.

Нелінійні співвідношення узагальнена деформація – узагальнені напруження (узагальнене поперечне січення балочного CE) для BEAM189 задаються в GUI Menu Path через Sections>Beam>NL Generalized, або встановлюються командами APDL – (SECTYPE, , GENB,), BSAX, $\varepsilon_r, AE(\varepsilon_r)$, BSM1, $\varepsilon_\theta, IE(\varepsilon_\theta)$, BSM2, $\varepsilon_\theta, IE(\varepsilon_\theta)$, BSTQ, $\varepsilon_\tau, JG(\varepsilon_\tau)$, BSS1, $\varepsilon_s, IE(\varepsilon_s)$, BSS2, $\varepsilon_s, IE(\varepsilon_s)$. Тип аналізу – Transient. Результати числової оцінки модулів пружності ОБНТ різних типів за даними [48] наведено в таблиці 4.3 і на рисунках 4.6 – 4.8.

4.5 Результати числових досліджень із визначення модуля пружності одностінних вуглецевих нанотрубок

Аналіз порівняння отриманих авторами цієї праці результатів досліджень модуля пружності ОБНТ з відповідними даними авторів інших праць у цілому показує задовільне узгодження як з теоретичними даними, так і експериментальними вимірюваннями (таблиця 4.4). Розбіжність з теоретичними даними становить 0,08–5,1 %. Більшість з отриманих числових оцінок модуля пружності перебувають у діапазоні розкиду експериментальних даних, який складає 1–1,2 ТПа.

Найбільші відхилення в результатах спостерігаються для модуля пружності ОБНТ Zigzag [45] (рисунок 4.4, таблиця 4.4), отриманих із розв’язку лінійної задачі статичної пружності, і для ОБНТ Armchair і Zigzag [48] (рисунки 4.6, 4.7, таблиця 4.4), отриманих із розв’язку нелінійної задачі з використанням потенціалу Morse. З одного боку це може бути пов’язано з неповнотою інформації для однозначного відтворення результатів наведених у цих статтях, зокрема, відсутністю опису налаштування параметрів CE лінійної задачі, браку

функціональних залежностей для задання узагальненого поперечного перерізу балочного СЕ нелінійної задачі тощо. З іншого боку це можуть бути явно не виявлені чинники, що стосується, наприклад, наведених у [45] завищених даних з модуля пружності ОВНТ Zigzag. Насправді, на відміну від даних [45], у статтях [43, 44, 46, 48] значення модуля пружності ОВНТ Zigzag близькі до значень ОВНТ Armchair для діаметрів більших за 1 нм, що також підтверджується даними, отриманими авторами цієї праці (рисунки 4.3, 4.4).

Таблиця 4.1 – Оцінка модуля пружності ОВНТ за даними [44], [45]

| Тип ОВНТ | Хіральний індекс (n, m) | Діаметр d , нм | Довжин а l , нм | Кількість СЕ/вузлів | Модуль пружності E , ТПа за даними [44]/[45] |
|----------|---------------------------|------------------|-------------------|---------------------|--|
| Armchair | (3, 3) | 0,407 | 12,675 | 930/624 | 1,0381/1,0181 |
| | (5, 5) | 0,678 | 12,675 | 1550/1040 | 1,0377/1,0167 |
| | (8, 8) | 1,086 | 12,675 | 2480/1664 | 1,0378/1,0164 |
| | (10, 10) | 1,357 | 12,675 | 3100/2080 | 1,0379/1,0165 |
| | (12, 12) | 1,628 | 12,675 | 3720/2496 | 1,0379/1,0166 |
| | (15, 15) | 2,035 | 12,675 | 4650/3120 | 1,0381/1,0167 |
| | (20, 20) | 2,714 | 12,675 | 6200/4160 | 1,0382/– |
| Середнє | | | | | 1,038±0,0002/1,0168±0,0006 |
| Zigzag | (5, 0) | 0,392 | 12,647 | 895/600 | 0,9674/0,9689 |
| | (8, 0) | 0,627 | 12,647 | 1432/960 | 1,0098/0,9962 |
| | (10, 0) | 0,783 | 12,647 | 1790/1200 | 1,0204/1,0028 |
| | (15, 0) | 1,175 | 12,647 | 2685/1800 | 1,0312/1,0095 |
| | (20, 0) | 1,567 | 12,647 | 3580/2400 | 1,0351/1,0120 |
| | (25, 0) | 1,959 | 12,647 | 4475/3000 | 1,0369/1,0133 |
| | (30, 0) | 2,350 | 12,647 | 5370/3600 | 1,0379/– |
| Середнє | | | | | 1,0198±0,025/1,0005±0,017 |
| Chiral | (6, 2) | 0,565 | 7,961 | 802/540 | 1,0346/– |
| | (6, 10) | 1,097 | 8,546 | 1670/1124 | 1,0524/– |
| | (6, 16) | 1,543 | 7,914 | 2174/1464 | 1,0555/– |

| | | | | | |
|---------|---------|-------|-------|-----------|----------------|
| | (6, 23) | 2,077 | 8,277 | 3046/2050 | 1,0620/– |
| | (6, 29) | 2,540 | 8,387 | 3770/2537 | 1,0644/– |
| Середнє | | | | | 1,0538±0,012/– |

Таблиця 4.2 – Оцінка модуля пружності хіральної ОВНТ за даними [45]

| Тип ОВНТ | Хіральний індекс (n, m) | Діаметр d , нм | Довжина l , нм | Кількість СЕ/вузлів | Модуль пружності E , ТПа |
|----------|---------------------------|------------------|------------------|---------------------|----------------------------|
| Chiral | (4, 2) | 0,415 | 9,292 | 690/464 | 1,0155 |
| | (8, 4) | 0,829 | 8,164 | 1212/816 | 1,0247 |
| | (12, 6) | 1,244 | 8,164 | 1818/1224 | 1,0266 |
| | (16, 8) | 1,658 | 8,164 | 2424/1632 | 1,0276 |
| | (20, 10) | 2,073 | 8,164 | 3030/2040 | 1,0282 |
| Середнє | | | | | 1,0245±0,005 |

Таблиця 4.3 – Оцінка модуля пружності ОВНТ за даними [48]

| Тип ОВНТ | Хіральний індекс (n, m) | Діаметр d , нм | Довжина l , нм | Кількість СЕ/вузлів | Модуль пружності E , ТПа |
|----------|---------------------------|------------------|------------------|---------------------|----------------------------|
| Armchair | (8, 8) | 1,086 | 7,261 | 1424/2384 | 1,0587 |
| | (12, 12) | 1,628 | 7,261 | 2136/3576 | 1,0587 |
| | (15, 15) | 2,035 | 7,261 | 2670/4470 | 1,0660 |
| | (25, 25) | 3,392 | 7,261 | 4450/7450 | 1,0717 |
| Середнє | | | | | 1,0638±0,006 |
| Zigzag | (10, 0) | 0,783 | 8,384 | 1190/1990 | 0,94118 |
| | (12, 0) | 0,940 | 8,384 | 1428/2388 | 0,94171 |
| | (20, 0) | 1,567 | 8,384 | 2380/3980 | 0,94270 |
| | (30, 0) | 2.350 | 8,384 | 3570/5970 | 0,94328 |
| Середнє | | | | | 0,9422±0,001 |
| Chiral | (4, 2) | 0,415 | 12,675 | 942/1574 | 0,9683 |
| | (8, 4) | 0,829 | 8,164 | 1212/2028 | 0,9729 |
| | (12, 6) | 1,244 | 8,164 | 1818/3042 | 0,9733 |

| | |
|---------|--------------------|
| Середнє | $0,9715 \pm 0,003$ |
|---------|--------------------|

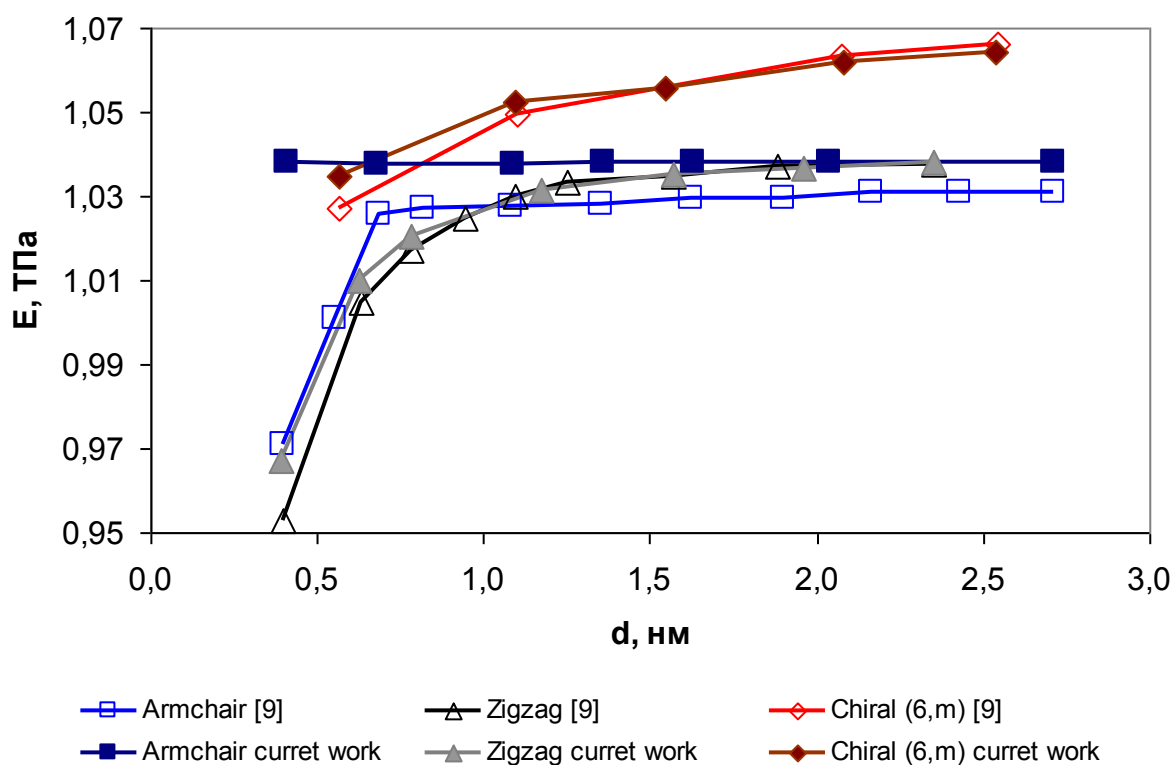


Рисунок 4.3 – Результати оцінки модуля пружності різних типів ОВНТ залежно від діаметра за даними [44]

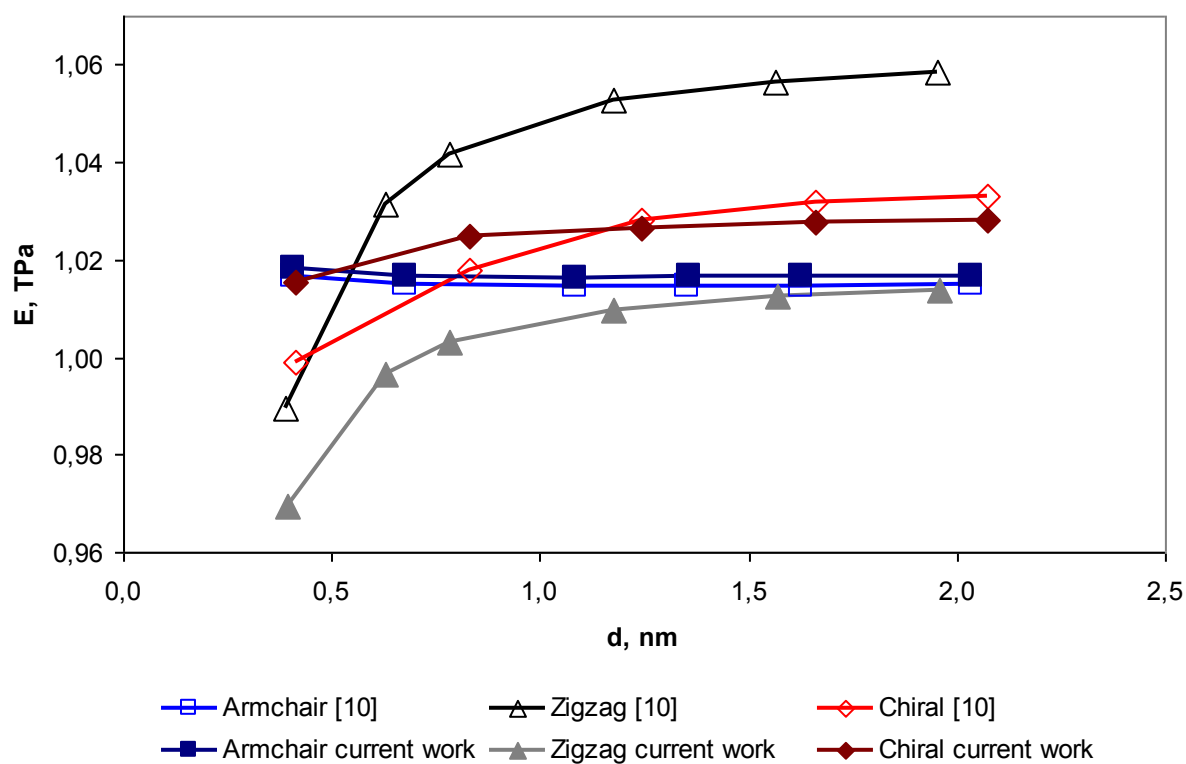
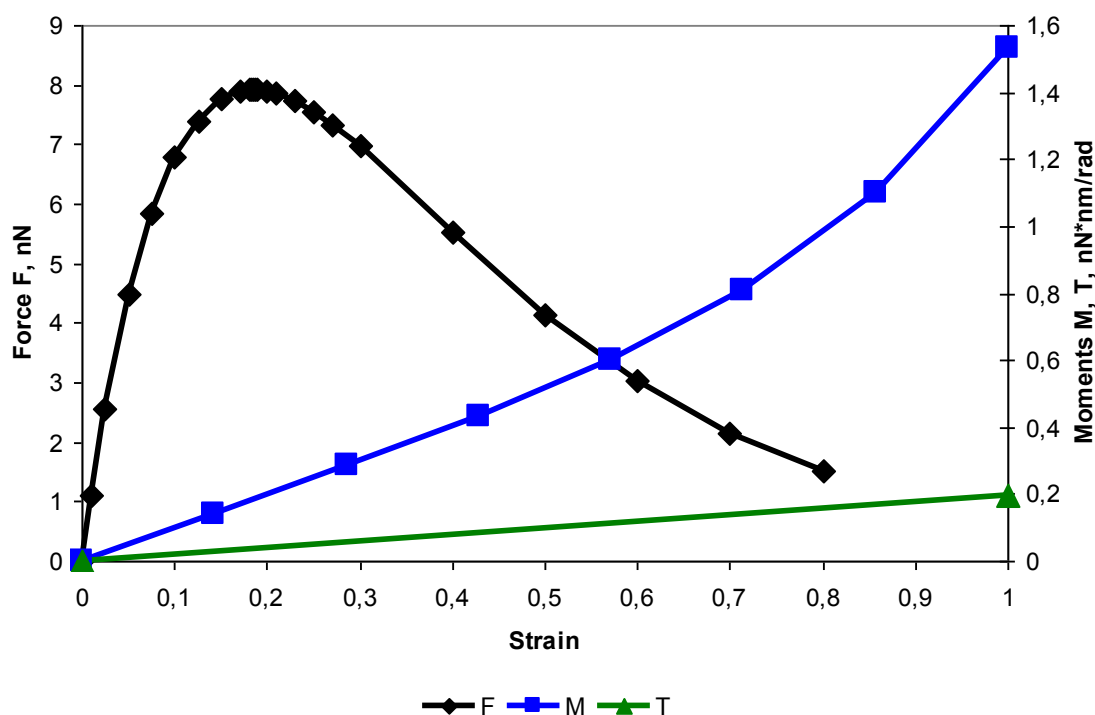
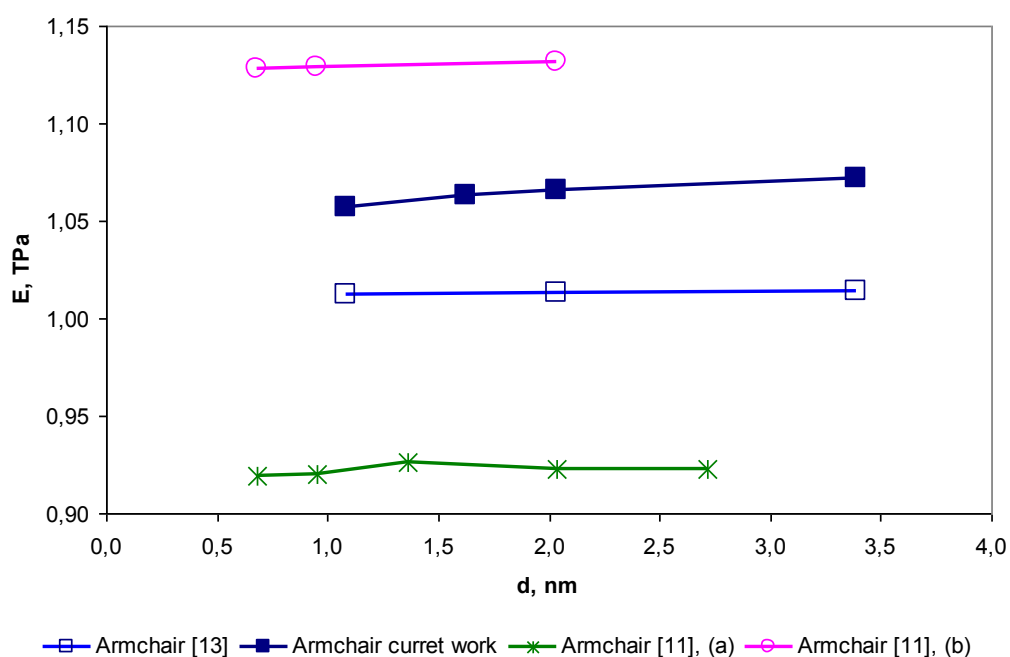


Рисунок 4.4 – Результати оцінки модуля пружності різних типів ОВНТ залежно від діаметра за даними [45]



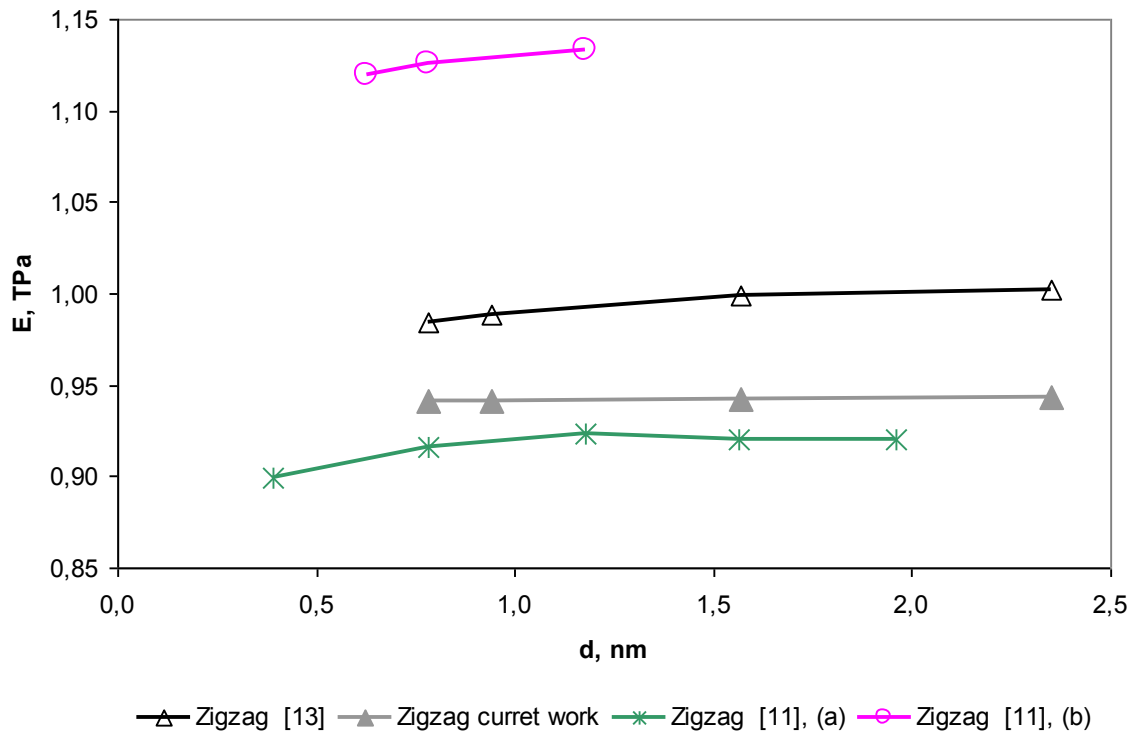
$$F(\varepsilon_r) = AE(\varepsilon_r)\varepsilon_r - (4.13), \quad M(\varepsilon_\theta)\varepsilon_\theta - (4.14), \quad T(\varepsilon_\tau) = AG(\varepsilon_\tau)\varepsilon_\tau - (4.15)$$

Рисунок 4.5 – Залежності між узагальненим напруженням та узагальненою деформацією



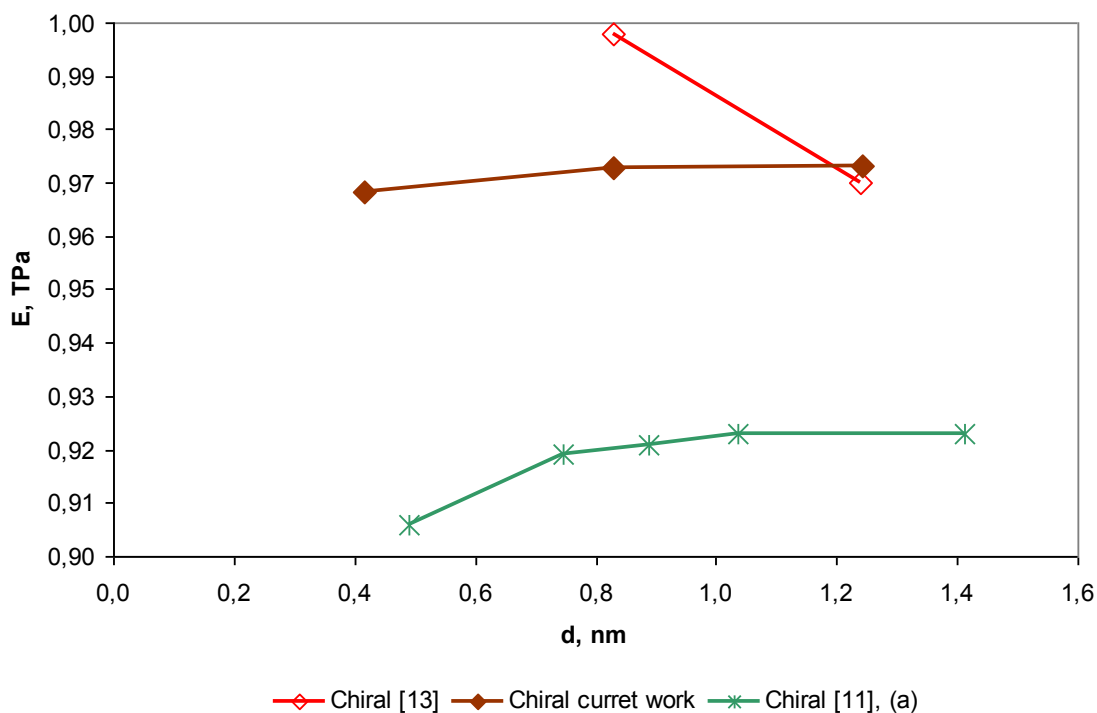
$$a - k_{\Theta} = 1,42 \text{ нН} \cdot \text{нм} / \text{рад}^2, b - k_{\Theta} = 0,9 \text{ нН} \cdot \text{нм} / \text{рад}^2$$

Рисунок 4.6. Результати числової оцінки модуля пружності armchair ОВНТ залежно від діаметра за даними [48]



$$a - k_{\Theta} = 1,42 \text{ нН} \cdot \text{нм} / \text{рад}^2, b - k_{\Theta} = 0,9 \text{ нН} \cdot \text{нм} / \text{рад}^2$$

Рисунок 4.7 – Результати числової оцінки модуля пружності zigzag ОВНТ залежно від діаметра за даними [48]



$$a - k_{\Theta} = 1,42 \text{ нН} \cdot \text{нм} / \text{рад}^2$$

Рисунок 4.8 – Результати числової оцінки модуля пружності chiral ОВНТ залежно від діаметра за даними [48]

Таблиця 4.4 – Порівняння середніх значень модуля пружності ОВНТ, отриманих різними дослідниками

| Дослідник | Методика – СЕ | Потенціальна функція | Тип ОВНТ | Модуль пружності E , ТПа |
|------------------------|------------------|-------------------------|-------------|-----------------------------|
| Поточна робота/[44] | СМ – ВЕАМ4 | Силкові константи ММ | Armchair | 1,038±0,0002/1,0211±0,019 |
| | | | Zigzag | 1,0198±0,025/1,0190±0,020 |
| | | | Chiral | 1,0538±0,012/1,0515±0,018 |
| Поточна робота/[45] | СМ – ВЕАМ188 | Силкові константи ММ | Armchair | 1,0168±0,0006/1,0152±0,0008 |
| | | | Zigzag | 1,0005±0,017/1,0383±0,026 |
| | | | Chiral | 1,0245±0,005/1,0219±0,0142 |
| Поточна робота/[48] | СМ – ВЕАМ189 | Потенціал Morse | Armchair | 1,0638±0,006/1,0145±0,0001 |
| | | | Zigzag | 0,9422±0,001/0,9932±0,001 |
| | | | Chiral | 0,9715±0,003/0,984±0,0005 |
| [86] | Експеримент | – | – | 1,002 |

| | | | | |
|------|-------------|---|---|-----|
| [87] | Експеримент | – | – | 1,2 |
|------|-------------|---|---|-----|

Висновки до розділу 4

1) Розроблено програмні коди для побудови просторово-каркасних моделей ОБНТ різної хіральності з використанням вільно відкритого програмного забезпечення Gmsh.

2) Розглянуто формулювання лінійних і нелінійних співвідношень для визначення параметрів структурної механіки на основі енергетичних потенціалів та силових коефіцієнтів молекулярної механіки. Формулювання нелінійної задачі дістали певного уточнення в частині визначення співвідношень узагальнена деформація – узагальнені напруження.

3) Розроблено числові моделі для дослідження модуля пружності ОБНТ різної хіральності та діаметра, що представляють собою макроси на мові програмування APDL ANSYS Mechanical APDL.

4) Результати порівняння отриманих результатів з механічних властивостей ОБНТ показали задовільне узгодження з теоретичними та експериментальними даними: розбіжність з відомими теоретичними оцінками становить 0,08–5,1 %; діапазон розкиду експериментальних даних 1–1,2 ТПа охоплює більшість з отриманих теоретичних результатів.

5) Верифіковані числові методики для визначення модуля пружності ОБНТ, що базуються на МСЕ та зв'язку між параметрами молекулярної і структурної механіки, у подальшому планується застосовувати для розроблення нових полімерних наноккомпозитів (функціоналізованих полімерів).

5 РЕКОМЕНДАЦІЇ ЩОДО ВПРОВАДЖЕННЯ АРМОВАНИХ ПОЛІМЕРІВ У ПАКУВАЛЬНУ ІНДУСТРІЮ

З метою створення матеріалів з наперед заданими властивостями базові полімери змішують з іншими речовинами. Як правило, сучасні полімерні матеріали є багатокомпонентними системами, в яких поряд з полімерною основою присутні різноманітні домішки (наприклад, технічний вуглець, сажа, фулерени, нанотрубки [88] тощо). Вміст домішок у полімерній композиції може змінюватися в досить широких межах. Залежно від поставленої задачі, виду домішок й природи полімеру їхній вміст може становити від частки відсотка до 95 %.

Уведенням певних домішок до базового полімеру можна змінювати його фізико-механічні, теплофізичні, оптичні, електричні, фрикційні та інші експлуатаційні характеристики.

Напрямки зміни властивостей базового полімеру досягаються за допомогою введення таких домішок:

- наповнювачів для зміцнення і (або) здешевлення композитного матеріалу;
- пластифікаторів для покращення технологічних та експлуатаційних властивостей;
- стабілізаторів для підвищення технологічної й експлуатаційної стабільності;
- фрикційних та антифрикційних домішок;
- домішок, що регулюють теплопровідність й електропровідність;
- антипірен для зниження горючості;
- фунгіцидів для підвищення стійкості до дії мікроорганізмів;
- домішок, що регулюють оптичні властивості;
- антистатиків;
- домішок, що створюють комірчасту структуру тощо.

Корисними для пакувальної галузі домішками до базових полімерів можуть бути технічний вуглець і нанотрубки, що спрямовані на підвищення механічних і антистатичних властивостей тари та пакувальних матеріалів.

Розглянемо більш детально застосування вуглецевих нанотрубок (ВНТ) як домішок для створення функціоналізованих полімерів (або функціоналізованих ОВНТ) [89, 90].

ВНТ вже давно розглядаються як ефективний засіб підвищення споживчих характеристик полімерних матеріалів. Розробка нового класу нанокомпозитів у результаті додавання ВНТ у полімери дає змогу отримати нові конструкційні матеріали, які поєднують в собі легкість і гнучкість полімерів з високою міцністю, електропровідністю і теплопровідністю ВНТ. Основними проблемами, що стоять на шляху вирішення такої задачі, є труднощі спряження поверхні нанотрубки з полімерною матрицею та забезпечення однорідності заповнення ВНТ полімеру. Найбільш ефективний спосіб подолання проблеми спряження пов'язаний з функціоналізацією нанотрубок, тобто з приєднанням до їхньої поверхні функціональних хімічних груп [89]. Однак такий підхід не забезпечує рівномірного заповнення полімерної матриці ВНТ. Для подолання цього недоліку використовується комбінований підхід, в якому поєднується функціоналізація ВНТ, що забезпечує якісне спряження, разом із скороченням їхнього подовжнього розміру, що значно полегшує рівномірне заповнення полімеру нанотрубками.

5.1 Визначення механічних властивостей функціоналізованих ОВНТ

Для визначення механічних властивостей функціоналізованої ОВНТ скористаємося спрощеною геометричною моделлю спряження ОВНТ з полімерною матрицею рисунок 5.1 з використанням програмних продуктів ANSYS [91] методами структурної механіки (Static Structural).



a – континуально-просторово-каркасна модель функціоналізованої ОВНТ типу armchair з індексами хіральності (12, 12) та з дефектами вакансій [90];
б – спрощена модель функціоналізованої ОВНТ побудована за рормірами [89] (довжина – $L = 14.65$ нм; діаметри: нанотрубки $d_2/d_1 = 1.93\text{нм}/1.63\text{нм}$, полімерної матриці $d_3/d_2 = 5.12\text{нм}/1.93\text{нм}$)

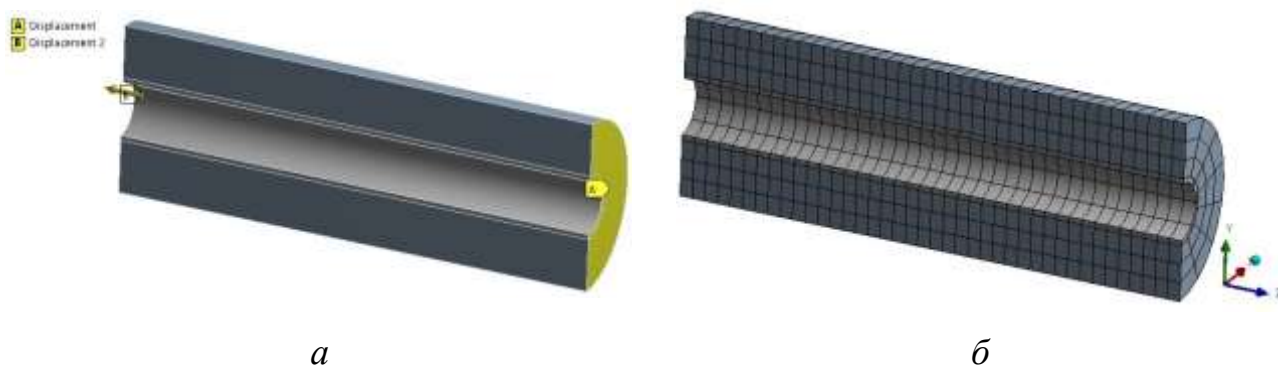
Рисунок 5.1 – Функціоналізовані моделі ОВНТ, вмонтовані в полімерну матрицю

За полімерну матрицю оберемо поліетилен низького тиску. Фізичні властивості полімерної матриці [92] і ОВНТ [89, 93] наведено в таблиці 5.1.

Таблиця 5.1 – Механічні властивості полімерної матриці і ОВНТ

| № | Матеріал | ρ , кг/м ³ | $[\sigma_{TS}]$, МПа | E , ГПа | ν |
|---|---|-------------------------------|--------------------------|--------------|--------|
| 1 | Поліетилен низького тиску (ПНТ) – Polyethylene LP | 950 | 10 | 1,6 | 0,2 |
| 2 | ОВНТ | 1300 | 60000 | 1038,1 | 0,0344 |

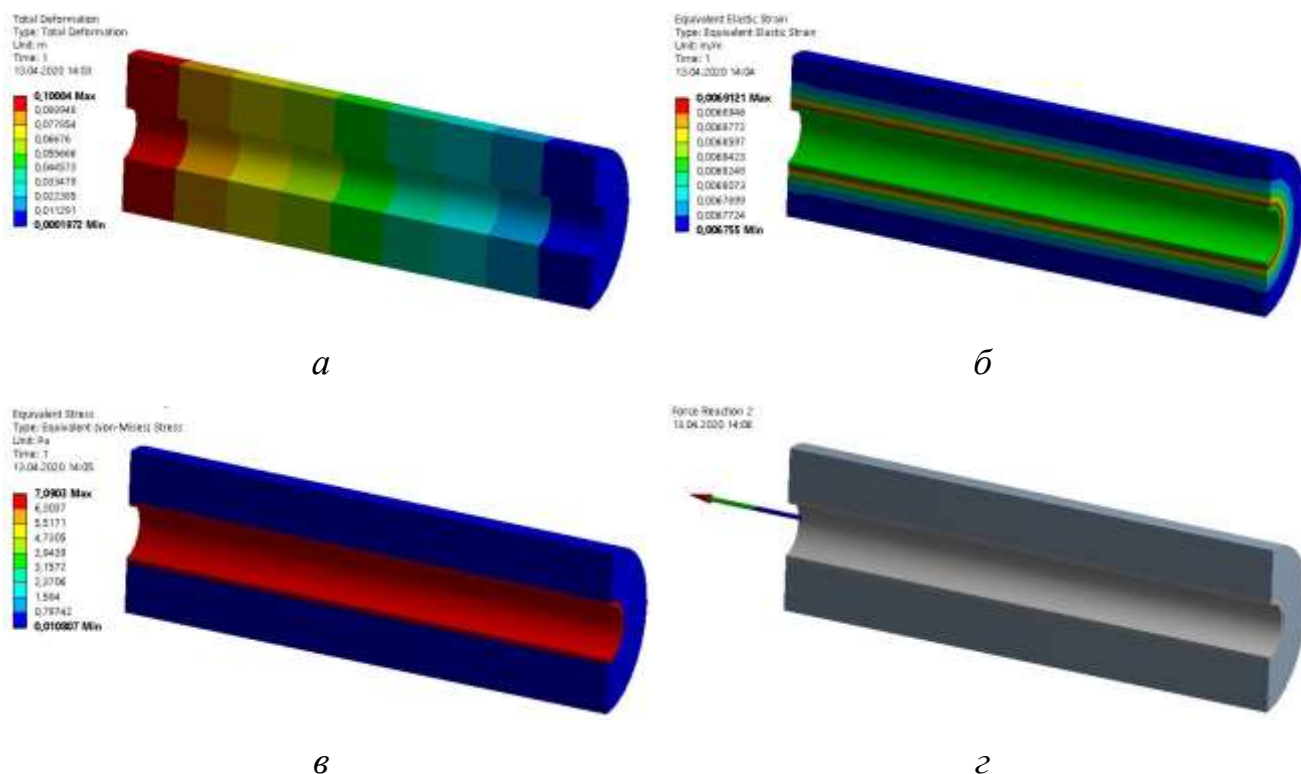
Числову модель функціоналізованої ОВНТ наведено на рисунку 5.2.



a – схема навантаження (закріплення і переміщення за координатою $z=0$ мм;
 -0.1 м); b – дискретизація (кількість вузлів – 6067;
 кількість скінченних елементів – 1000)

Рисунок 5.2 – Числова модель функціоналізованої ОВНТ

Результати розрахунків напружено-деформованого стану функціоналізованої ОВНТ наведено на рисунку 5.3.



a – поле сумарних переміщень; b – поле еквівалентної деформації за Мізесом;
 v – поле еквівалентних напружень за Мізесом; z – сила розтягу ОВНТ

$$F = 5.589 \cdot 10^{-6} \text{ Н}$$

Рисунок 5.3 – Результати розрахунків напружено-деформованого стану функціоналізованої ОВНТ

Модуль пружності функціоналізованої ОВНТ (композиту) визначається за формулою

$$E_{\text{comp}} = \frac{F}{A\varepsilon}, \quad (5.1)$$

де $A = \frac{\pi(d_3^2 - d_1^2)}{4}$ – площа поперечного перерізу функціоналізованої ОБНТ;

$\varepsilon = \frac{\Delta u_z}{L}$ – повздовжня деформація функціоналізованої ОБНТ.

Об'ємна частка ОБНТ V_f у функціоналізованому полімері визначається за формулою

$$V_f = \frac{A_f}{A_f + A_m} = \frac{d_2^2 - d_1^2}{d_3^2 - d_1^2} \approx 0.045, \quad (5.2)$$

де A_f – площа поперечного перерізу ОБНТ; A_m – площа поперечного перерізу полімерної матриці.

Густина, границя міцності і коефіцієнт Пуассона функціоналізованої ОБНТ визначається за такими формулами методу усереднення Фойгта:

$$\rho_{\text{comp}} = \rho_m V_m + \rho_f V_f; \quad (5.3)$$

$$[\sigma_{\text{TS}}]_{\text{comp}} = [\sigma_{\text{TS}}]_m V_m + [\sigma_{\text{TS}}]_f V_f; \quad (5.4)$$

$$v_{\text{comp}} = v_m V_m + v_f V_f, \quad (5.5)$$

де $V_m = 1 - V_f$ – об'ємна частка полімеру у функціоналізованій ОБНТ.

Результати розрахунків механічних властивостей функціоналізованої ОБНТ з використанням даних таблиці 5.1 та числового моделювання (див. рисунок 5.3) за формулами (5.1)–(5.5) наведено в таблиці 5.2.

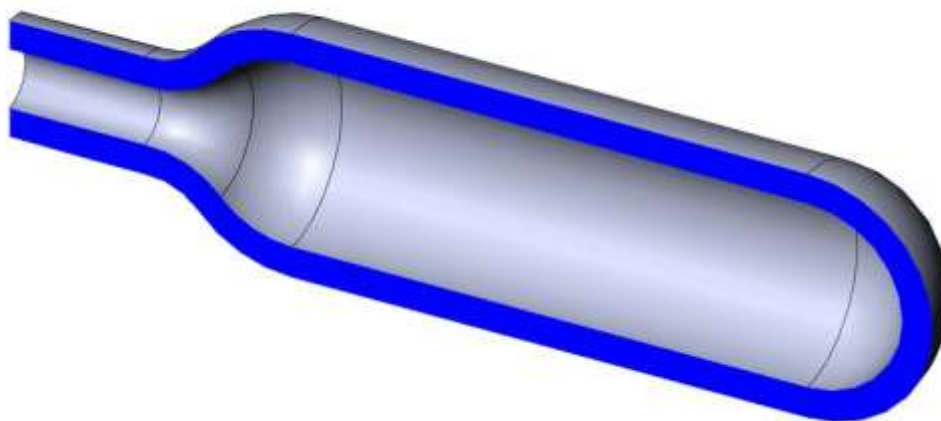
Таблиця 5.2 – Механічні властивості функціоналізованої ОБНТ (полімеру)

| Матеріал | $\rho_{\text{comp}},$ кг/м ³ | $[\sigma_{\text{TS}}]_{\text{comp}},$ ГПа | $E_{\text{comp}},$ ГПа | v_{comp} |
|--|--|--|---------------------------|-------------------|
| Функціоналізована ОБНТ (SCNT+Polyethylene LP) | 966 | 2.71 | 44,3 | 0,193 |

Отримані дані з механічних властивостей функціоналізованої ОБНТ будуть використані для виконання порівняльних розрахунків на міцність пакувальної тари виготовленої з різних матеріалів, зокрема, з функціоналізованого полімеру.

5.2 Розрахунки на міцність балончиків для зберігання стисненого газу

Для виконання порівняльних розрахунків за основу візьмемо балончик для побутових сифонів [94], який призначений для зберігання стисненого вуглекислого газу і повинен витримувати внутрішній тиск 1.2 МПа (рисунок 5.4). Також існують балончики подібної конструкції для зберігання стисненого повітря.



габаритні розміри: довжина – 68 мм, діаметр – 18.5 мм; товщина стінки – 2.25 мм

Рисунок 5.4 – Твердотільна модель балончика для зберігання стисненого газу

За матеріали для виготовлення балончика для зберігання стисненого газу оберемо такі: сталь (Ст. 3), алюміній і функціоналізований полімер. Механічні властивості цих конструкційних матеріалів наведено в таблиці 5.3.

Таблиця 5.3 – Механічні властивості матеріалів для виготовлення балончика

| № | Матеріал | ρ , кг/м ³ | $[\sigma_{TS}]$, МПа | E , ГПа | ν |
|---|--|-------------------------------|--------------------------|--------------|-------|
| 1 | Сталь (Ст. 3) | 7850 | 230 | 200 | 0,3 |
| 2 | Алюміній (сплав 1060) | 2770 | 27.6 | 71,0 | 0,33 |
| 3 | Функціоналізована ОБНТ (SCNT+Polyethylene LP) | 966 | 2710 | 44,3 | 0,193 |

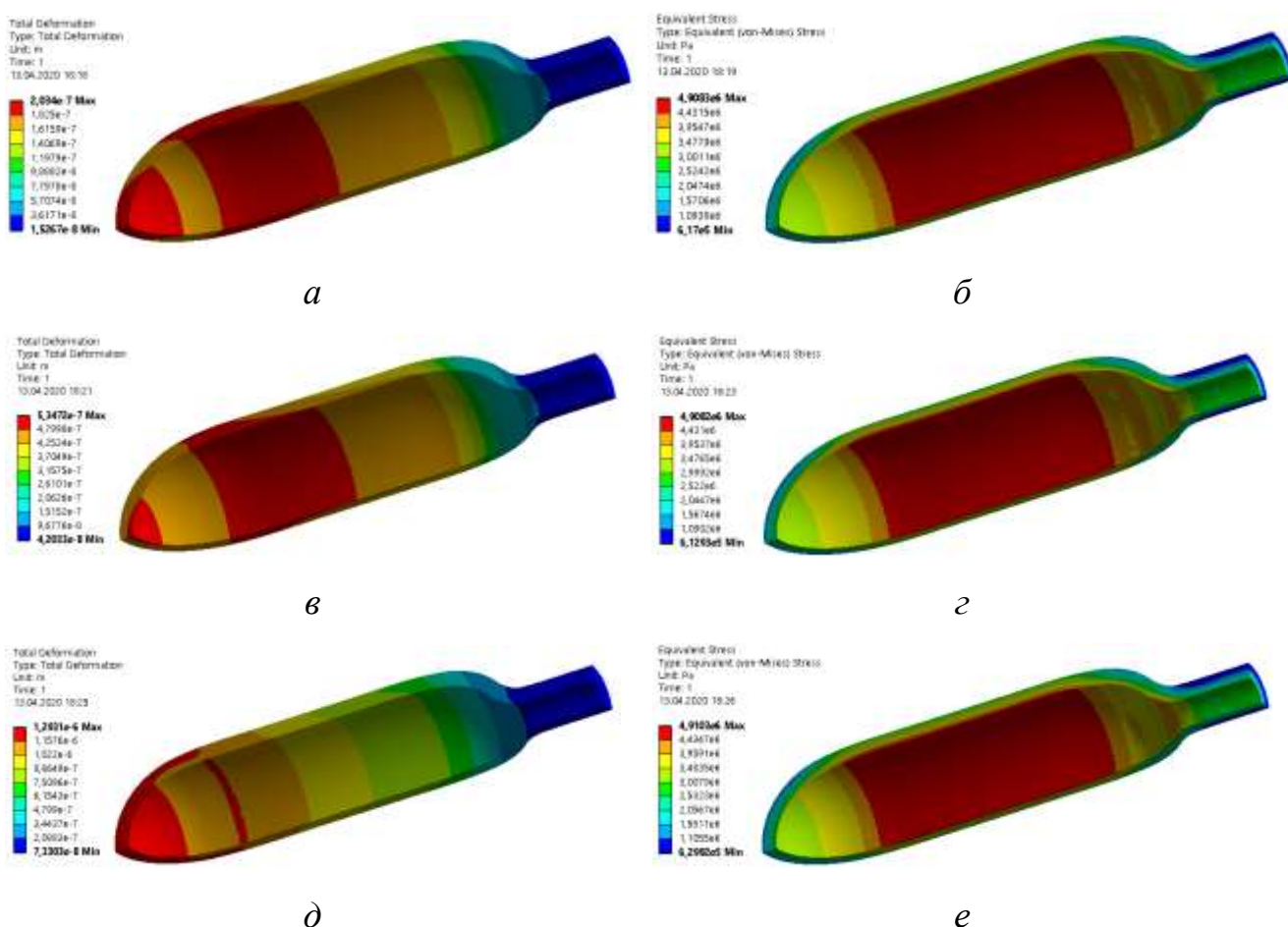
Числову модель балончика для зберігання стисненого газу наведено на рисунку 5.5.



a – схема навантаження (закріплення і тиск 1.2 МПа); *б* – дискретизація (кількість вузлів – 23544; кількість скінченних елементів – 14468)

Рисунок 5.5 – Числова модель балончика для зберігання стисненого газу

Результати розрахунків напружено-деформованого стану балончика для зберігання стисненого газу наведено на рисунку 5.6.



a, в, д – поле сумарних переміщень; *б, г, е* – поле еквівалентних напружень за Мізесом; *a, б* – сталь, маса $m = 53$ г, запас міцності $F_s = 47$; *в, г* – алюміній, $m = 19$ г, $F_s = 5,6$; *д, е* – функціоналізований полімер, $m = 6,5$ г, $F_s = 552$

Рисунок 5.6 – Результати розрахунків напружено-деформованого стану (НДС)
балончика для зберігання стисненого газу

Аналіз розрахунків НДС (див. рисунок 5.6) показує таке:

- запас міцності балончика, виготовленого з функціоналізованого полімеру, майже в 12 разів перевищує запас міцності балончика, виготовленого зі сталі. При цьому маса балончика з функціоналізованого полімеру у 8 разів менша, ніж маса балончика зі сталі;
- у разі зменшення товщини стінки балончика, виготовленого з функціоналізованого полімеру, на 1 мм до 1.25 мм його ємність збільшується в 1.36 разів без зміни габаритних розмірів. При цьому відповідні розрахунки НДС показали, що запас міцності конструкції зменшився не критично до $F_s = 325$;
- проведені розрахунки НДС однозначно підтвердили, що застосування функціоналізованого полімеру як конструкційного матеріалу для виготовлення пакувальної тари, яка працює під тиском, дає змогу значно зменшити її масу і навіть збільшити її ємність за умови забезпечення вимог міцності.

Висновки до розділу 5

- 1) Розроблено рекомендації щодо застосування функціоналізованих полімерів на прикладі їх застосування як конструкційних матеріалів для виготовлення балончиків для зберігання стисненого газу.
- 2) З використанням порівняльних розрахунків НДС балончиків, виготовлених з різних матеріалів, встановлено, що:
 - запас міцності балончика, виготовленого з функціоналізованого полімеру, майже в 12 разів перевищує запас міцності балончика, виготовленого зі сталі. При цьому маса балончика з функціоналізованого полімеру у 8 разів менша, ніж маса балончика зі сталі;

- у разі зменшення товщини стінки балончика, виготовленого з функціоналізованого полімеру, на 1 мм до 1.25 мм його ємність збільшується в 1.36 разів без зміни габаритних розмірів. При цьому відповідні розрахунки НДС показали, що запас міцності конструкції зменшився не критично до 325;
- проведені розрахунки НДС однозначно підтвердили, що застосування функціоналізованого полімеру як конструкційного матеріалу для виготовлення пакувальної тари, яка працює під тиском, дає змогу значно зменшити її масу і навіть збільшити її ємність за умови забезпечення вимог міцності.

6 РОЗРОБКА СТАРТАП-ПРОЕКТУ

6.1 Ідея стартап-проекту

Створення заводу по виробництву балончиків для побутових сифонів, які призначені для зберігання стисненого вуглекислого газу.

Попит на балончики для сифонів для газування води сьогодні високий, так як з його допомогою можна отримати напої, які складно знайти в магазинах – ягідні газовані морси або класичні смаки, але абсолютно нешкідливі для малюків, наприклад, колу.

Наша ідея полягає в тому, щоб виготовляти такі балончики для сифонів, які будуть мати значно меншу масу, ніж звичайні металеві балончики, та значно перевищуватимуть запас міцності, майже в 12 разів.

6.2 Цільова аудиторія, клієнт

Майже всі люди на планеті, які користуються побутовими сифонами.

6.3 Конкуренти

Підприємства та компанії по створенню балончиків, такі як Home Bar, MOSA, ISI.

6.4 Основна конкурентна перевага

- Запас міцності балончика, виготовленого з функціоналізованого полімеру, майже в 12 разів перевищує запас міцності металевого балончика.

- Маса балончика з функціоналізованого полімеру у 8 разів менша, ніж маса металевого балончика.
- Зручна доставка завдяки поштовим службам або самовивіз.

6.5 Бюджет

1. Оренда приміщення – 15 тис. грн.
2. Автомат для виготовлення балончиків з можливістю підключення до комп'ютера – 50 тис. грн.
3. Персональний комп'ютер – 26 тис. грн.
4. Пристрої та прилади з'єднань та підключень – 4 тис. грн.
5. Заробітна плата на найближчі 5 місяців – 50 тис. грн.
6. Непередбачені витрати – 30 тис. грн.
7. Реклама – 15 тис. грн.
8. Організаційні витрати, витрати на документацію та випробування – 10 тис. грн.

Тоді, сумарна вартість запуску проекту складе 200 тис. грн.

6.6 Динаміка ринку

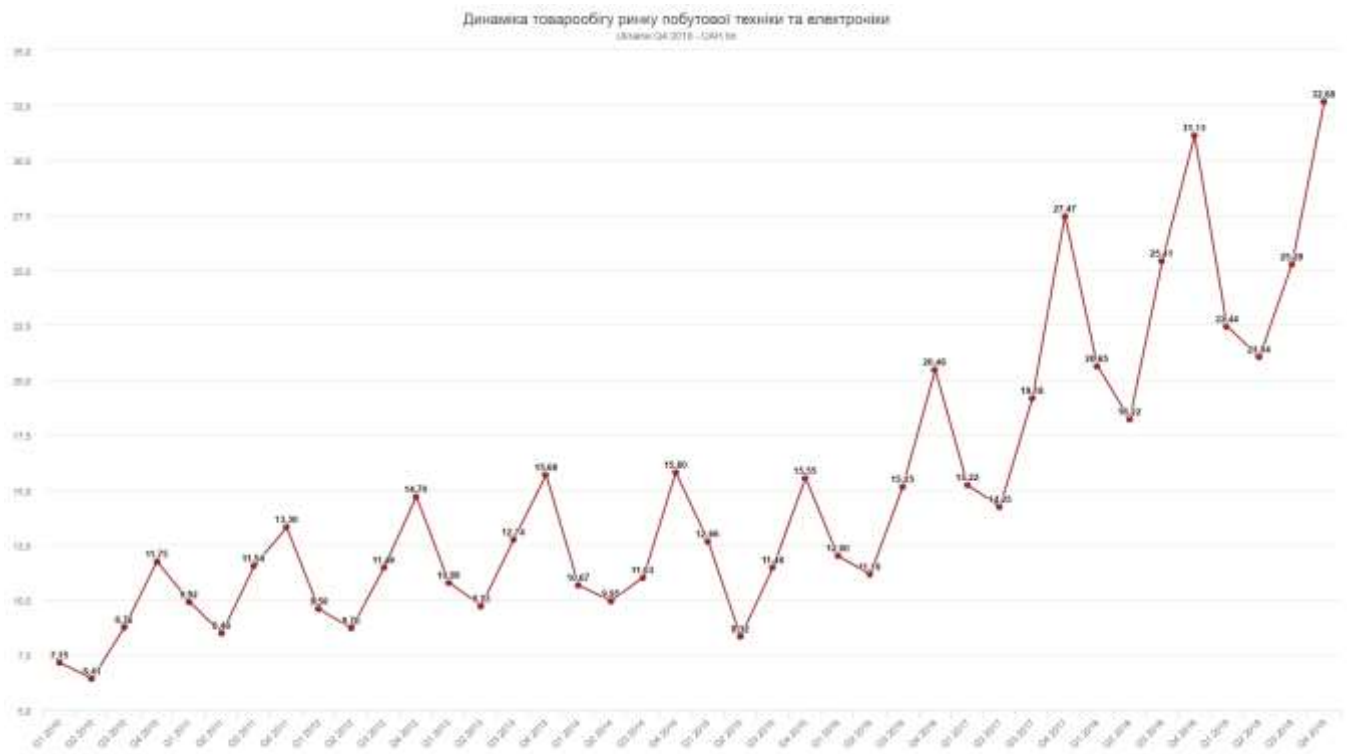


Рисунок 6.1 – Динаміка ринку за останні 10 років [95]

6.7 Етап життєвого циклу ринку та актуальність стартапу

Життєвий цикл - це концепція, яка описує збут товару, прибуток, поведінка споживачів з моменту виведення товару на ринок до його відходу з ринку.

На даному етапі життєвого циклу наш ринок знаходиться на етапі зростання.

Враховуючи вище написані факти і доводи, можна сказати, що наш стартап-проект дуже актуальний сьогодні, адже динаміка ринку постійно збільшується, ринок поки не надто переповнений.

6.8 Ресурси

6.8.1 Виробничі та складські потужності

Оренда (а з часом і покупка) місця, де колись був потужний завод на якому можна буде встановити обладнання.

6.8.2 Програмне забезпечення

Пріоритетним є максимальне використання комп'ютерних технологій та поєднання пристроїв українського походження у симбіозі з імпортним.

6.8.3 Маркетингові

Створити сайт, розкрутити через соціальні мережі, розвісити оголошення на стендах різних міст неподалік до підприємств, дати оголошення у мережеві дошки оголошень, проведення краш тестів продукції та висвітлення це на ютуб.

6.8.4 Трудові

Кваліфікований персонал. Можливе поєднання з випускниками та студентами ВНЗ України.

6.8.5 Правові

Забезпечення трудової бази, офіційного працевлаштування, обов'язкового страхування, соціального пакету.

6.9 Аналіз факторів макромаркетингового середовища

Таблиця 6.1 – Підсумкова таблиця факторів політико-правового середовища

| Фактори | Вплив фактору | | Альтернативні шляхи вирішення проблеми чи реалізації можливості |
|---|---|------------------------|---|
| | Можливості | Загрози | |
| Політико-правове середовище країни-партнера | Продаж товару за кордон | Відносини між країнами | Необхідність закупки компонентів для виготовлення товару з різних країн |
| Зовнішня політика країни | Продаж товару за кордон. Закупівля компонентів для виготовлення товару | Відносини між країнами | Необхідність реалізації товару в різних країнах. Необхідність закупки компонентів для виготовлення товару з різних країн |

Таблиця 6.2 – Підсумкова таблиця факторів економічного середовища

| Фактори | Вплив фактору | | Альтернативні шляхи вирішення проблеми чи реалізації можливості |
|-----------------------------|---------------|---|---|
| | Можливість | Загрози | |
| Рівень розвитку виробництва | | Обладнання, не дає можливості збільшення обсягу виробництва | Підписання контрактів на вироблення електродної продукції виробниками |

| | | | |
|---|--|---|---|
| Конкуренти, які створюють дешевшу продукцію | | Створення нової економічно вигідної продукції | Розроблення системи знижок для компаній-партнерів |
|---|--|---|---|

Таблиця 6.3 – Підсумкова таблиця факторів науково-технічного середовища

| Фактори | Вплив фактору | | Альтернативні шляхи вирішення проблеми чи реалізації можливості |
|--|---------------|---|---|
| | Можливість | Загрози | |
| Конкуренти, які створюють продукцію новітніми технологіями | | Створення нової економічно вигідної продукції | Розробка систем контрактів з найбільшими торговими точками з вигідною взаємною рекламою та програмою лояльності за довготривалу співпрацю |

Таблиця 6.4 – Підсумкова таблиця факторів природного середовища

| Фактори | Вплив фактору | | Альтернативні шляхи вирішення проблеми чи реалізації можливості |
|--|---------------|------------------------------------|---|
| | Можливості | Загрози | |
| Відсутність опалення через аварії на ТЕЦ | | Неможливість працівникам працювати | Встановлення автономного опалення |
| Погана погода | | Неможливість транспортування | Окремі пункти у договорі про можливі додаткові дні поставок у зв'язку з погодними умовами |

6.10 Аналіз факторів мікрорекетингового середовища

Таблиця 6.5 – Підсумкова таблиця впливу споживачів

| Фактори | Вплив фактору | | Альтернативні шляхи вирішення проблеми чи реалізації можливості |
|------------------------|---------------|-------------------------------------|--|
| | Можли вості | Загрози | |
| Ціна більша за середню | | Люди будуть брати дешевшу продукцію | 1.Розробка систем знижок 2. Проведення демонстрацій і «чорної реклами», де буде показана вища якість 3. Вірусні відео на ютубі з краш тестом |

Таблиця 6.6 – Підсумкова таблиця впливу конкурентів

| Фактори | Вплив фактору | | Альтернативні шляхи вирішення проблеми чи реалізації можливості |
|-------------------------------|---------------|---|--|
| | Мо жли вост і | Загрози | |
| Ціна вища ніж у конкурентів | | Люди не будуть купляти товар | 1.Розробка систем знижок 2. Проведення демонстрацій і «чорної реклами», де буде показана вища якість 3. Вірусні відео на ютубі з краш тестом |
| Використання нових технологій | | Продукція конкурентів буде більш якісна | Постійний обмін досвідом з науковими-дослідними інститутами; Премії за нововведення; |

Таблиця 6.7 – Підсумкова таблиця впливу постачальників

| Фактори | Вплив фактору | | Альтернативні шляхи вирішення проблеми чи реалізації можливості |
|---------------------------------|---------------|--|---|
| | Можливість | Загрози | |
| Постачання не в термін | | Замовлення будуть виготовлені не вчасно | Замовлення деяких запчастин наперед; давати зазор на час виготовлення |
| Постачання не якісної продукції | | Якість систем керування не відповідати ме завданій | Встановлення штрафів постачальникам за брак продукції |

Таблиця 6.8 – SWOT- аналіз

| <i>Сильні сторони</i> | <i>Слабкі сторони</i> |
|--|--|
| <ul style="list-style-type: none"> - Надійна продукція - Контракти з торговими точками | <ul style="list-style-type: none"> - Ціна вища ніж у конкурентів - Конкуренти, які створюють продукцію новітніми технологіями, бренди |
| <i>Можливості</i> | <i>Загрози</i> |
| <ul style="list-style-type: none"> - Заощадження на зарплаті - Брати студентів на роботу | <ul style="list-style-type: none"> - Люди не будуть купляти товар - Зниження якості роботи - Збільшення часу виготовлення продукції |

Висновки до розділу 6

1. Розроблено стартап-проект, об'єктом якого є розробка балончиків для побутових сифонів з функціоналізованого полімеру.
2. Визначенні цільова аудиторія, конкуренти та конкурентна перевага.
3. Вирахувано бюджет та визначено ресурси на запуск стартапу.
4. Наведено SWOT-аналіз.

ВИСНОВКИ

За результатами магістерської дисертації на тему «Визначення фізичних властивостей сипких і наноструктурних матеріалів» можна зробити такі висновки:

- 1) Загальною науковою проблемою є визначення теплофізичних властивостей нових за складом сипких матеріалів залежно від температури та їх гранулометричного складу. Невирішеною частиною вказаної наукової проблеми є визначення коефіцієнта теплопровідності та масової ізобарної теплоємності вуглецевих сипких матеріалів залежно від температури та гранулометричного складу з використанням ЗКЗТ, що мають широке застосування різних галузях промисловості і зокрема у пакувальній індустрії.
- 2) Дані з коефіцієнта теплопровідності сипких матеріалів, що наявні в розглянутій літературі, характеризуються широким діапазоном вимірювальних величин, неповнотою даних про фракційний склад.
- 3) Аналіз літературних джерел за методами дослідження теплопровідності показав, що стаціонарний метод дає можливість проводити дослідження сипучих електропровідних матеріалів в широкому діапазоні температур.
- 4) До невирішених питань визначення теплофізичних властивостей сипких матеріалів також відноситься мінімізація обсягу експериментальних досліджень, які як відомо потребують значних ресурсів. У той же час теоретичні методи, що базуються на аналітичних залежностях [3, 4, 16], мають суттєві обмеження. Ці методи застосовуються переважно для монодисперсних матеріалів і не враховують контактні ефекти між частинками сипкого матеріалу. Тому варіантом подолання зазначених труднощів може бути альтернативний підхід, що ґрунтується на математичному моделюванні механотермічної поведінки сипких

матеріалів у дискретно-континуальному наближенні. Це має істотно прискорити і здешевити одержання відповідних результатів.

- 5) Для розробки нових армованих нанотрубками нанокомпозитів, зокрема полімерних, з використанням методів наномасштабної структурної механіки, що базуються на теоретичних засадах молекулярної механіки, найбільшого значення мають не отримані дані з механічних властивостей ОВНТ, а числові методики як потужний інструмент їх теоретичного прогнозування.
- 6) Розглянута екстремальна постановка і методика числового розв'язання ЗКЗТ з використанням градієнтного методу для одночасного відновлення λ і c_p , або тільки коефіцієнта температуропровідності. Розроблено відповідне програмне забезпечення у середовищі Mathcad [71].
- 7) Виконано тестування розробленої методики на експериментальних даних [69, 70]. Проведено порівняння відновлених значень теплофізичних коефіцієнтів з експериментом.
- 8) Похибка визначення теплофізичних властивостей сипких матеріалів за допомогою розв'язання ЗКЗТ не перевищує для коефіцієнта теплопровідності 0,46 % і масової ізобарної теплоємності 1,63–10,77 %, що є цілком достатнім для їхнього використання в інженерних розрахунках промислового (пакувального) обладнання.
- 9) Сформульовано нестационарну задачу механотермічного стану циліндричного шару сипкого матеріалу для визначення його ефективних теплофізичних властивостей. На відміну від багатьох експериментальних підходів така постановка задачі дає змогу одночасного дослідження двох теплофізичних властивостей: коефіцієнта теплопровідності та ізобарної масової теплоємності.
- 10) 2) На базі дискретно-континуальних уявлень про сипке середовище сформульовано теоретичні основи методики поставленої задачі та виконано розробку алгоритму визначення ефективних значень теплофізичних властивостей сипких матеріалів. За наявності в довідниках

даних з істинних значень фізичних властивостей матеріалів пропонується методика дає змогу відмовитись від проведення складних та витратних експериментальних досліджень.

- 11) 3) За розробленою методикою виконано числове дослідження ефективних значень теплофізичних властивостей сипких матеріалів на прикладі модельного матеріалу. Показано, що зі зростанням розміру сферичних частинок монодисперсного сипкого модельного матеріалу від 6 мм до 10 мм ефективний коефіцієнт теплопровідності зростає на 8,6 %, а ізобарна масова теплоємність навпаки зменшується на 11,0 %.
- 12) 4) Проведено верифікацію розробленої методики, яка показала збіжність результатів розрахунків з даними, отриманими за осередненими теоретичними залежностями в межах 0,8–9,0 %. Це дає підставу для застосування розробленої методики для числового аналізу теплових режимів у континуальному наближенні процесів та обладнання, де застосовуються сипкі матеріали, і зокрема у пакувальному обладнанні.
- 13) Розроблено програмні коди для побудови просторово-каркасних моделей ОБНТ різної хіральності з використанням вільно відкритого програмного забезпечення Gmsh.
- 14) 2) Розглянуто формулювання лінійних і нелінійних співвідношень для визначення параметрів структурної механіки на основі енергетичних потенціалів та силових коефіцієнтів молекулярної механіки. Формулювання нелінійної задачі дістали певного уточнення в частині визначення співвідношень узагальнена деформація – узагальнені напруження.
- 15) 3) Розроблено числові моделі для дослідження модуля пружності ОБНТ різної хіральності та діаметра, що представляють собою макроси на мові програмування APDL ANSYS Mechanical APDL.
- 16) 4) Результати порівняння отриманих результатів з механічних властивостей ОБНТ показали задовільне узгодження з теоретичними та експериментальними даними: розбіжність з відомими теоретичними

оцінками становить 0,08–5,1 %; діапазон розкиду експериментальних даних 1–1,2 ТПа охоплює більшість з отриманих теоретичних результатів.

- 17) 5) Верифіковані числові методики для визначення модуля пружності ОВНТ, що базуються на МСЕ та зв'язку між параметрами молекулярної і структурної механіки, у подальшому планується застосовувати для розроблення нових полімерних нанокомпозитів (функціоналізованих полімерів).
- 18) Розроблено рекомендації щодо застосування функціоналізованих полімерів на прикладі їх застосування як конструкційних матеріалів для виготовлення балончиків для зберігання стисненого газу.
- 19) З використанням порівняльних розрахунків НДС балончиків, виготовлених з різних матеріалів, встановлено, що:
 - запас міцності балончика, виготовленого з функціоналізованого полімеру, майже в 12 разів перевищує запас міцності балончика, виготовленого зі сталі. При цьому маса балончика з функціоналізованого полімеру у 8 разів менша, ніж маса балончика зі сталі;
 - у разі зменшення товщини стінки балончика, виготовленого з функціоналізованого полімеру, на 1 мм до 1.25 мм його ємність збільшується в 1.36 разів без зміни габаритних розмірів. При цьому відповідні розрахунки НДС показали, що запас міцності конструкції зменшився не критично до 325;
 - проведені розрахунки НДС однозначно підтвердили, що застосування функціоналізованого полімеру як конструкційного матеріалу для виготовлення пакувальної тари, яка працює під тиском, дає змогу значно зменшити її масу і навіть збільшити її ємність за умови забезпечення вимог міцності.
- 20) Розроблено стартап-проект, об'єктом якого є розробка балончиків для побутових сифонів з функціоналізованого полімеру. Визначенні

цільова аудиторія, конкуренти та конкурентна перевага. Враховано бюджет та визначено ресурси на запуск стартапу. Наведено SWOT-аналіз.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Chung D. D. L. Composite Materials: Science and Applications. London : Springer-Verlag London Limited, 2010. 349 p.
2. Микулёнок И. О. Классификация термопластических композиционных материалов и их наполнителей // Пластические массы. 2012. № 9. С. 29–38. Куцова В.З., Котова Т.В., Аюпова Т.А. Наноматеріали та нанотехнології: навч. посіб. – Дніпропетровськ: НМетАУ, 2013. – 103 с.
3. Пивень А. Н., Новиков В. В. Методы расчета тепло- и температуро-проводности полимерных материалов. Киев: УМК ВО, 1989. 108 с.
4. Физикохимия многокомпонентных полимерных систем: В 2-х т. / под общ. ред. Ю. С. Липатова. Киев: Наук. думка, 1986. Т. 1. Наполненные полимеры, 1986. 376 с.; Т. 2. Полимерные смеси и сплавы, 1986. 384 с.
5. Djellal L., Bouguelia A., Trari M. Physical and photoelectrochemical properties of p-CuInSe₂ bulk material // Materials Chemistry and Physics. 2008. Vol. 109. P. 99–104. doi: 10.1016/j.matchemphys.2007.10.038
6. Magnetocaloric Properties of La(Fe, Co, Si)₁₃ Bulk Material Prepared by Powder Metallurgy / M. Katter, V. Zellmann, G. W. Reppel, K. Uestuener // IEEE Transactions on magnetics. 2008. Vol. 44, N 11. P. 3044–3047. doi: 10.1109/TMAG.2008.2002523
7. Kleinke H. New bulk Materials for Thermoelectric Power Generation: Clathrates and Complex Antimonides // Chemistry of Materials. 2010, Vol. 22, P. 604–611. doi:10.1021/cm901591d
8. Thermoelectric Properties of Granular Carbon Materials / A. Ya. Karvatskii, G. M. Vasilchenko, E. M. Panov, S. V. Leleka, T. V. Lazariev, A. Yu. Pedchenko, T. V. Chirka // Advanced Thermoelectric Materials / Chong Rae Park (ed.). Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., Beverly, MA 01915-6106 : Scrivener Publishing LLC, 2019. P. 437–468. doi: 10.1002/9781119407348.ch10

9. Zehetbauer M. J., Zhu Yu. T. Bulk Nanostructured Materials. Weinheim: Wiley-VCH Verlag. 2009. 736 p. doi: 10.1002/9783527626892
10. Valiev R. Z., Zhilyaev A. P., Langdon T. G. Bulk Nanostructured Materials: Fundamentals and Applications. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2014. 470 p. doi: 10.1002/9781118742679
11. A revised methodology for the determination of bulk material cohesion and adhesion / Michael J. Carr, Alan W. Roberts, Craig A. Wheeler // Advanced Powder Technology, 2019. P. 2110–2116.
12. Temperature-dependent elastic modulus model for metallic bulk materials / Weiguo Li, Haibo Kou, Xuyao Zhang, Jianzuo Ma, Ying Li, Peiji Geng, Xiaozhi Wu, Liming Chen, Daining Fang // Mechanics of Materials, 2019. P. 2–27. doi.org/10.1016/j.mechmat.2019.103194
13. Фейнман Р.Ф. Внизу полным полно места: приглашаем в новый мир физики. – Химия и жизнь, 2002. – №12. – С. 20–26.
14. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований / Под ред. М.Роко, Р.С.Вильямса, П.Аливисатоса; Пер. с англ. под. ред. Р.А.Андриевского. – Москва: Мир, 2002. – 292 с.
15. Сергеев Г.Б. Нанохимия. – Москва: Изд-во МГУ, 2003. – 288 с.
16. Mikulenok I. O. Determining the thermophysical properties of thermoplastic composite materials // International Polymer Science and Technology. 2013. Vol. 40, N 9. P. 23–28.
17. Займан Дж. Электроны и фононы. Теория явления переноса в твердых телах / Дж. Займан. — М. : Изд. ин. лит., 1962. — 488 с.
18. Чудновский А.Ф. Теплофизические характеристики дисперсных материалов / А.Ф. Чудновский. — М. : Физматгиз, 1962. — 456 с.
19. Берман Р. Теплопроводность твердых тел / пер. с англ. Л.Г. Асламазова, под ред. В.З. Креси́на. — М.: Мир, 1979. — 288 с.
20. Поликристалл // Большая Советская Энциклопедия: в 30-ти т. — Т. 27. / А.М. Прохорова (гл. ред.), Ю.И. Полянский, В.Н. Шиманский. — 3-е изд. — М. : Советская Энциклопедия, 1977. — 624 с.

21. Миснар А. Теплопроводность твердых тел, жидкостей, газов и их композиций / А. Миснар. — М. : Мир, 1968. — 464 с.
22. Агроскин А.А. Тепло- и температуропроводность каменноугольных коксов / А.А. Агроски, В.Б. Глейбман, Е.И. Гончаров, М.Г. Скляр // Кокс и химия. — 1973. — № 5. — С. 21—24.
23. Власов В.В. Теплофизические измерения / В.В. Власов, Ю.С. Шаталов, Е.Н. Зотов. — Тамбов: ВНИИРТМ, 1975. — 254 с.
24. Wicke M. Spezifische Wärme, Wärme und Temperaturleitfähigkeit fester Brennst / M. Wicke, W. Peters // Chemie. — Brennst. — 1968. — Bd. 49, № 4. — P. 97—102.
25. Дульнев Г.Н. Теплопроводность смесей и композиционных материалов / Г.Н. Дульнев, Ю.П. Заричняк. — Л. : Энергия, 1974 — 264 с.
26. Дульнев Г.Н. Процессы переноса в неоднородных средах / Г.Н. Дульнев, В.В. Новиков. — Л. : Энергоиздат., 1991. — 248 с.
27. A nonlinear finite element model for the performance of thermoelectric bulk and nanostructured materials / Gabriel P. Potirniche, Lyudmyla L. Barannyk // Elsevier, 2019. P.262-273.
28. A new column collapse apparatus for the characterisation of the flowability of granular materials / J. Torres-Serra, E. Romero, A. Rodriguez-Rerran // Powder Technology, 2018, doi.org/10.1016/j.powtec.2019.11.080.
29. Алифанов О.М. Быстрое решение обратных задач теплопроводности методом обобщенных лучей и его применение к моделированию наноструктурных материалов / О.М. Алифанов, А.И. Гребенников // Вестник МАИ. Ракетно-космическая техника. — 2010. — Т. 17, № 3. — С. 78—82.
30. Shidfara A. An inverse heat conduction problem with a nonlinear source term / A. Shidfara, G.R. Karamalib, J. Damirchia // Nonlinear Analysis: Theory, Methods & Applications. — 2006. — Vol. 65, Issue 3. — P 615–621. —DOI: 10.1016/j.na.2005.09.030.

31. Hào D.N. Gradient methods for inverse heat conduction problems / D.N. Hào, H.-J. Reinhardt // *Inverse Problems in Science and Engineering*. – 1998. – Vol. 6, Issue 3. – P. 177–211. – DOI: 10.1080/174159798088027675.
32. Ciałkowski M.J. Solution of a stationary inverse heat conduction problem by means of Trefftz non-continuous method / M.J. Ciałkowski, A. Frąckowiak, K. Grysa // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. – 2007. – Vol. 50, Issue 11–12. – P. 2170–2181.
33. Frąckowiak A. Numerical solution of a two-dimensional inverse heat transfer problem in gas turbine blade cooling / A. Frąckowiak, M. Ciałkowski, J. Wolfersdorf // *Archives of Thermodynamics*. – 2006. – Vol. 27, Issue 4. – P. 91–98.
34. Ciałkowski M. A sequential and global method of solving an inverse problem of heat conduction equation / M. Ciałkowski, K. Grysa // *Journal of Theoretical and Applied Mechanics*. – 2010. – Vol. 48, Issue 1. – P. 111–134.
35. Пятков С.Г. О некоторых обратных задачах для математических моделей тепломассопереноса / С.Г. Пятков, А.Г. Боричевская // *Вестник Южно-Уральского государственного университета*. – 2013. – Т. 6, № 4. – С. 63–72.
36. Taler J. Solution of inverse heat conduction problems using control volume approach / J. Taler, W. Zima // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. – 1999. – Vol. 42, Issue 6. – P. 1123–1140. – DOI: 10.1016/S0017-9310(98)00280-4.
37. Скороход В.В., Рагуля А.В. Наноструктурная керамика и нанокompозиты: достижения и перспективы // *Прогресивні матеріали і технології* Київ: «Академперіодика», 2003, т.2, с.7-34.
38. Yu, M.-F., Lourie, O., et al. (2000), “Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load,” *Science*, vol. 287, issue 5453, pp. 637-640. <https://doi.org/10.1126/science.287.5453.637>
39. Tombler, T. W., Zhou, C. et al. (2000), “Reversible electromechanical characteristics of carbon nanotubes under local- probe manipulation,” *Nature*, vol. 405, issue 6788, pp. 769-772. <https://doi.org/10.1038/35015519>

40. Bian, L., Zhao, H. (2015), "Elastic properties of a single-walled carbon nanotube under a thermal environment," *Composite Structures*, vol. 121, pp. 337-343.
Bian <https://dx.doi.org/10.1016/j.compstruct.2014.11.032>
41. Wenxing, B., Changchun, Z., Wanzhao, C. (2004), "Simulation of Young's modulus of single-walled carbon nanotubes by molecular dynamics," *Physica B: Condensed Matter.*, 352, Nos. 1-4, pp. 156-163.
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2004.07.005>
42. Lier, G.V., Alsenoy, C.V., Doren, V.V., Geerlings, P. (2000), "Ab initio study of the elastic properties of single-walled carbon nanotubes and grapheme", *Chemical Physics Letters*, vol. 326(1-2), pp. 181-185.
[https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(00\)00764-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(00)00764-8)
43. Li, C., Chou, T.-W. (2003), "A structural mechanics approach for the analysis of carbon nanotubes", *International Journal of Solids and Structures*, vol. 40, pp. 2487-2499. [https://doi.org/10.1016/S0020-7683\(03\)00056-8](https://doi.org/10.1016/S0020-7683(03)00056-8)
44. Tserpes, K.I., Papanikos, P. (2005). "Finite element modeling of single-walled carbon nanotubes", *Composites: Part B*, vol. 36, pp. 468-477.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2004.10.003>
45. Lu, X., Hu, Z. (2012), "Mechanical property evaluation of single-walled carbon nanotubes by finite element modeling" *Composites: Part B, Engineering*, vol. 43, no. 4, pp. 1902-1913. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.02.002>
46. Meo, M., Rossi, M. (2006), "Prediction of Young's modulus of single wall carbon nanotubes by molecular-mechanics based finite element modeling", *Composites Science and Technology*, vol. 66, pp. 1597-1605.
<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2005.11.015>
47. Rossi, M. Meo, M. (2009), "On the estimation of mechanical properties of single-walled carbon nanotubes by using a molecular-mechanics based FE approach," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 69, no. 9, pp. 1394-1398.
<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2008.09.010>
48. Esbati, A.H., Irani, S. (2017), "Failure analysis of carbon nanotubes with a Stone-Wales defect using nonlinear finiteelement methods", *Mechanics of*

- Composite Materials, vol. 53, no. 5, pp. 631-644.
<https://doi.org/10.1007/s11029-017-9692-6>
49. Thompson, M., Thompson, J. (2017), ANSYS Mechanical APDL for Finite Element Analysis, 1st ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, UK.
 50. Belytschko, T., Xiao, S.P., Schatz G.C., Ruoff, R.S. (2002), “Atomistic simulations of nanotube fracture”, Phys. Rev. B, vol. 65, issue 23-15, pp. 235430-1-8. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.235430>
 51. Chang, T., Gao, H. (2003), ”Size dependent elastic properties of a single-walled carbon nanotube via a molecular mechanics model”, J. Mech. Phys. Solids, vol. 51, pp. 1059-1074. [https://doi.org/10.1016/S0022-5096\(03\)00006-1](https://doi.org/10.1016/S0022-5096(03)00006-1)
 52. Thermal Physical Properties of Bulk Materials from ZrO₂ Nanoparticles by Sintering Process / Yijian Feng, Changlin Gui, Jigui Chen, Xianguo Hu // Progresses in Fracture and Strength of Materials and Structures, 2007. P.1481–1484.
 53. Apparatus for Seebeck coefficient measurement of wire, thin film, and bulk materials in the wide temperature range (80–650 K) / Ashish Kumar, Ashutosh, Saurabh Singh, Asokan Kandasami, D. Kanjilal // Review of Scientific Instruments, 2019. doi: 10.1063/1.5116186
 54. High thermoelectric performance and low thermal conductivity in Cu_{2-x}NaxSe bulk materials with micro-pores / Zheng Zhu, Yuewen Zhang, Hongzhang Song, Xin-Jian Li // Material & Science & Processing, 2019. P.571–577. doi.org/10.1007/s00339-019-2870-8
 55. Determining efficient values for the thermophysical properties of bulk materials / A. Karvatskii, Ye. Panov, G. Vasylenko, V. Vytvytskyi, K. Korolenko // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies ISSN 1729-3774, 2019. P. 55–62.
 56. Кондратьев Г.М. Тепловые измерения / Г.М. Кондратьев. — М. : Машгиз, 1957. — 244 с.
 57. Платунов Е.С. Теплофизические измерения в монотонном режиме / Е. С. Платунов. — Л. : Энергия, 1983. — 143 с.

- 58.Исаев К.Б. Теплофизические характеристики материалов в широких диапазонах температур и скоростей нагрева / К.Б. Исаев. — К.: Куприянова, 2008. — 240 с.
- 59.Пономарев С.В. Теоретические и практические аспекты теплофизических измерений: в 2 т. Т. 1 / С.В. Пономарев, С.В. Мищенко, А.Г. Дивин. — Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2006. — 204 с.
- 60.ISO 8894–1:2010. Refractory materials – Determination of thermal conductivity – Part 1: Hot–wire methods (cross–array and resistance thermometer). — In substitution ISO 8894–1:1987, putting into operation 01.04.1987. — ISO TC 33 Refractory material, 2010. — 8 p.
- 61.ISO 8894–2:2007. Refractory materials – Determination of thermal conductivity – Part 2: Hot–wire method (parallel). — In substitution ISO 8894–2:1990, putting into operation 15.11.1990. — ISO TC 33 Refractory material, 2007. — 20 p.
- 62.Литовский Е.Я. Теплофизические свойства огнеупоров. Справочник / Е.Я. Литовский, Н.А. Пучкелевич. — М. : Металлургия, 1982. — 152 с.
- 63.Alifanov O.M. Inverse heat transfer problems / O.M. Alifanov. – New York : Springer-Verlag, 1994 – 348 p.
- 64.Мацевитый Ю.М. Обратные задачи теплопроводности / Ю.М. Мацевитый. — К. : Наукова думка, 2002. — Т. 1. Методология – 405 с.
- 65.Математичне моделювання температурного поля теплоприймача / В.В. Картузов, К.Б. Ісаєв, В.В. Лукович, П.Г. Круковський // Математичні моделі і обчислювальний експеримент в матеріалознавстві. – 2003. – № 6. – С. 169–178.
- 66.Никитенко Н.И. Сопряженные и обратные задачи тепломассопереноса / Н.И. Никитенко. — К. : Наукова думка, 1988. — 240 с.
- 67.Тихонов А.Н. Методы решения некорректных задач / А.Н. Тихонов, В.Я. Арсенин — М. : Наука, 1979. — 285 с.

68. Карвацький А.Я. Моделювання енергозберігаючих регламентів промислового обладнання : навч. посіб. / А. Я. Карвацький. – К. : НТУУ «КПІ», 2014. – 234 с.
69. Фізичні властивості вуглецевих сипучих матеріалів : моногр. / [Т. В. Чирка, Г. М. Васильченко, Є. М. Панов та ін.]. – К. : НТУУ «КПІ» Вид-во «Політехніка». – 2016. – 152 с.
70. Vasilchenko G.N. Thermal conductivity of carbon-based materials / G.N. Vasilchenko, T.V. Chirka, E.N. Panov // *Refractories and Industrial Ceramics*. – 2013. – Vol. 54, Issue 1. – P. 39–43.
71. Mathcad. Engineering math software that allows perform, analyze, and share your most vital calculations [Electronic resource]. – Access mode: <http://www.ptc.com/engineering-math-software/mathcad/>.
72. Karvatskii A. Numerical modeling of physical fields in the process of drying of paper for corrugating by the infrared radiation / A. Karvatskii, V. Marchevsky, O. Novokhat // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. – 2017. – Vol. 2, No 5(86). – P. 14–22. DOI: 10.15587/1729-4061.2017.96741.
73. Агроскин А.А. Теплємкость углей / А.А. Агроскин, Е.И. Гончаров // *Кокс и химия*. – 1965. – № 7. – С. 8–13.
74. Göncü F. Mechanics of granular materials: constitutive behavior and pattern transformation. Enschede: Ipskamp Drukkers, 2012. 144 p.
75. Rao K. K., Nott P. R. An Introduction to Granular Flow. New York: Cambridge University Press, 2008. 490 p.
76. Pöschel T., Schwager T. Computational granular dynamics models and algorithms. Berlin: Springer, 2005. 322 p.
77. Assessment of rolling resistance models in discrete element simulations / Ai. Jun, Chen Jian-Fei, J. M. Rotter, Y. O. Jin // *Powder Technology*. 2011, Vol. 206, N 3. P. 269–282. doi: 10.1016/j.powtec.2010.09.030
78. Granular packings: Nonlinear elasticity, sound propagation, and collective relaxation dynamics / H. A. Makse, N. Gland, D. L. Johnson, L. Schwartz //

- Physical Review E. 2004, Vol. 70. P. 061302.
doi.org/10.1103/PhysRevE.70.061302
79. Karvatskii A. Ya., Lazarev T. V. Evaluation of the Discrete Element Method for Predicting the Behavior of Granular Media Using Petroleum Coke as an Example // Chemical and Petroleum Engineering. 2014. Vol. 50, Issue 3–4. P. 186–192. doi: 10.1007/s10556-014-9877-y
80. Chaudhuri B., Muzzio F. J., Tomassone M. S. Modeling of heat transfer in granular flow in rotating vessels // Chemical Engineering Science. 2006. Vol. 61: P. 6348–6360.
81. Лыков В. И. Теория теплопроводности. Москва: Высш. шк., 1967. 600 с.
82. LIGGGHTS Open Source Discrete Element Method Particle Simulation Code. URL: <http://www.liggghts.com> (дата звернения: 24.10.2018).
83. ParaView. An open-source, multi-platform data analysis and visualization application. URL: <http://www.paraview.org/> (дата звернения: 24.10.2018).
84. Замотринская Е. А., Нестеров В. М., Михайлова Т. С. Об электропроводности смесей, содержащих компоненты с большой проводимостью // Известия вузов. Физика. 1979. № 9. С. 117–119.
85. Iijima, S. (1991), “Helical microtubules of graphitic carbon”, Nature, London, no. 354, pp. 56-58. <https://doi.org/10.1038/354056a0>
86. Lau, K.-T., Hui, D. (2002), “The revolutionary creation of new advanced materials - carbon nanotube composites”, Composites Part B: Engineering, vol. 33, pp. 263-277.
87. Yu, M.-F., Lourie, O., et al. (2000), “Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load,” Science, vol. 287, issue 5453, pp. 637-640. <https://doi.org/10.1126/science.287.5453.637>
88. A review on carbon nano-tubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites / G. Mittal, V. Dhand, K.Y. Rhee, S.-J. Park, W.R. Lee // J. Ind. Eng. Chem. 2015. Vol. 21. P. 11–25. DOI: 10.1016/j.jiec.2014.03.022

- 89.Esbati A. H., Irani S. Mechanical properties and fracture analysis of functionalized carbon nanotube embedded by polymer matrix // Aerospace Sci. Technol. 2016. Vol. 55. P. 120-130. DOI: 10.1016/j.ast.2016.05.023
- 90.Короленко К. М., Карвацький А.Я., Мікульонок І.О. Побудова континуально-просторово-каркасних моделей функціоналізованих вуглецевих нанотрубок у полімерній матриці // IX Всеукраїнська науково-практична конференція : Ефективні процеси та обладнання хімічних виробництв та пакувальної техніки, 6-7 червня 2019 р., Київ. Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2019. С. 62–63.
- 91.ANSYS Workbench. [Electronic resource]. Режим доступу: <https://www.ansys.com/>
- 92.Полиэтилен: основные свойства и области применения. [Electronic resource]. Режим доступу: <http://poltavhim.pl.ua/reference/13-polyethylene.html>.
- 93.About definition of the elasticity module of single-walled carbon nanotubes by methods of structural mechanics / A.Ya. Karvatskii, I.O. Mikulionok, T.V. Lazarev, K.M. Korolenko // Mechanics and Advanced Technologies. 2019. Vol. 85. No 1. P. 13-25 <https://doi.org/10.20535/2521-1943.2019.85.153877>
- 94.ГОСТ 19136-80* Баллончики для бытовых сифонов. Технические условия [Electronic resource]. Режим доступу: <https://dikipedia.ru/document/5144934>
- 95.<https://temax.gfk.com/uk-ua/UAN/reports/>
- 96.Моделювання графітування нафтового коксу в шахтній електропечі неперервної дії / Є. М. Панов, А. Я. Карвацький, С. В. Кутузов, С. В. Лелека [та ін.] // Вісник НТУУ “КПІ”. Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження : зб. наук. праць. 2011. №1(7). С. 48–52.
- 97.Карвацький А. Я. Математичне моделювання екструзії електродних заготовок / А. Я. Карвацький, Т. В. Лазарєв, О. С. Тищенко // Вісник НТУУ «КПІ». Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. 2015. № 1(14). С. 12–16.

ДОДАТОК А

Копії статей, доповідей та тез доповідей, патентів

УДК 536.24

А.Я. КАРВАЦЬКИЙ, Г.М. ВАСИЛЬЧЕНКО, К.М. КОРОЛЕНКО
Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Т.В. ЧИРКА
БАТ «Айгана», м. Київ

ВІДНОВЛЕННЯ ТЕПЛОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ СИПКИХ МАТЕРІАЛІВ ЗА ДОПОМОГОЮ РОЗВ'ЯЗАННЯ ЗВОРОТНОЇ ЗАДАЧІ ТЕПЛОПРОВІДНОСТІ

Розглянуто методику числового розв'язання зворотної коефіцієнтної задачі теплопровідності, яка дає змогу одночасно відновлювати дві теплофізичні властивості. Розроблено програмний код для розв'язання зворотної коефіцієнтної задачі теплопровідності для визначення коефіцієнта теплопровідності і масової ізобарної теплоємності сипких вуглецевих матеріалів із використанням експериментальних даних квазістационарного методу циліндричного шару або коаксіальних циліндрів.

Ключові слова: зворотна задача теплопровідності, метод коаксіальних циліндрів, коефіцієнт теплопровідності, масова ізобарна теплоємність, градієнтний метод.

A.YA. KARVATSKII, G.M. VASILCHENKO, K.M. KOROLENKO
National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute»
T.V. CHIRKA
PJSC «Aigana», Kyiv

RENEWAL OF THERMAL AND PHYSICAL PROPERTIES OF GRANULAR MATERIALS USING THE INVERSE HEAT CONDUCTION PROBLEM SOLUTION

The methodology of numerical solving of inverse heat conduction problem was considered, enabling to renew 2 thermal and physical properties simultaneously. The programming code for inverse heat conduction problem solving was designed in order to determine the heat conductivity coefficient and mass isobaric thermal capacity of granular carbon materials using the experimental data of quasi-steady method or coaxial cylinders method.

Keywords: heat conductivity inverse problem, coaxial cylinders method, heat conductivity coefficient, mass isobaric thermal capacity, gradient method.

Постановка проблеми

Відомо, що зворотні коефіцієнтні задачі теплопровідності (ЗКЗТ) відносяться до класу некоректно сформульованих задач, в яких порушується причинно-наслідковий зв'язок або третя умова Адамара [1, 2]. Тобто, розв'язок цих задач передбачає знаходження за відомим температурним полем, яке є наслідком, коефіцієнтів теплопровідності і теплоємності, які є причинами утворення цього температурного поля. Це виникає внаслідок того, що темп зміни температури у віддалених точках від поверхні зразка може бути меншим від темпу зміни температури на його поверхні. Таким чином, порушується неперервна залежність результатів від вихідних температурних даних. Крім того, вихідна інформація для розв'язання ЗКЗТ характеризується шумами (осциляціями) і похибками, які під час розв'язання задачі можуть значно підсилюватися. Необхідно відмітити, що некоректність постановки ЗКЗТ також проявляється у разі визначення двох і більше теплофізичних характеристик, оскільки одному значенню температури відповідає нескінченна множина пар коефіцієнтів, що є порушенням другої умови коректності за Адамаром [3].

Вагомим імпульсом для подолання вказаних проблем та розвитку методів числового розв'язання ЗКЗТ дали роботи А.Н. Тихонова [4]. Введення в його роботах поняття алгоритму регуляризації вихідних даних дало змогу перевести велику кількість некоректних за Адамаром задач у клас умовно коректних і отримати їхні розв'язки.

Застосування ЗКЗТ дає змогу розширити можливості класичних експериментальних квазістационарних методів плоского або циліндричного шару, оскільки дає змогу відновити, окрім значення коефіцієнта теплопровідності, величину масової ізобарної теплоємності або температуропровідності досліджуваного матеріалу.

Аналіз попередніх досліджень

Історія активного застосування ЗКЗТ для відновлення теплофізичних властивостей матеріалів налічує понад чотири десятиліття. Але не зважаючи на це в новітній науково-технічній літературі є велика кількість публікацій за цією проблемою. Тобто проблема розв'язання ЗКЗТ залишається актуальною і сьогодні.

Так, наприклад, у статті [5] розглядається постановка зворотних задач теплопровідності як коефіцієнтної зворотної задачі для параболического рівняння. Запропоновано новий метод узагальнених променів (GR-метод) для розв'язання цієї задачі. Метод базується на зведенні диференціального рівняння в частинних похідних до сімейства звичайних диференціальних рівнянь з використанням локальних трас для функцій і операторів, що розглядаються. GR-метод виражає розв'язок зворотної задачі для цього типу рівнянь за допомогою точних аналітичних формул, в яких використовується пряме та обернене перетворення Родона. Запропонований варіант GR-методу реалізується у вигляді алгоритмів програмного забезпечення, більш швидких порівняно зі всіма відомими, що базуються на традиційних підходах. Це є важливим для використання математичного моделювання під час створення матеріалів зі спеціальними

властивостями теплопровідності.

У праці [6] розглянута нелінійна зворотна задача на базі неоднорідного рівняння теплопровідності з лінійними граничними умовами. Ідентифікована історія поверхневого теплового потоку тіла, що нагрівається. Пропонований метод полягає в апроксимації невідомої функції з використанням кусково-лінійних поліномів, які визначаються послідовно із розв'язання задачі мінімізації на основі даних з надлишковою інформацією. Представлено деякі числові приклади.

У статті [7] вивчається варіаційне формулювання для зворотної задачі теплопровідності. Наведені різні швидкі та ефективні градієнтні методи, що базуються на екстремальному формулюванні. Обговорюється кілька чисельних прикладів.

У статті [8] представлено неперервний метод скінчених елементів з використанням базових функцій Треффтца, що застосовується для прямої і оберненої задач теплопровідності. Для скінченої кількості базових функцій в кожному скінченому елементі (СЕ) поле температури стає розривним на границі між СЕ. Ця неперервність була зменшена за допомогою функції штрафу, яка була додана функціоналу, що оптимізується. Числові значення функцій розподілу ентропії і дисипації енергії були проаналізовані на спільних границях СЕ. Показано, що збільшення кількості базових функцій в СЕ зменшує похибку розв'язання прямої і зворотної задач.

Проблема, що описана в статті [9] відноситься до визначення параметрів охолодження лопаток газових турбін за відомими значеннями розподілу коефіцієнтів тепловіддачі й температури на зовнішній поверхні лопатки. Беручи до уваги, що дві умови задано на одній границі, таке завдання є некоректним за Адамаром. Це означає, що труднощі, пов'язані з розв'язанням таких зворотних задач не залежать від методу, який використовується для цього. У статті наведено розв'язання задачі за допомогою методу граничних елементів на прикладі 2-D багатозв'язаних областей (три канали охолодження лопатки газової турбіни). Отримані числові результати підтверджують ефективність запропонованої методики.

У праці [10] наведено методику розв'язання оберненої задачі, яка базується на аналітичному розв'язку прямої задачі з використанням згортки функцій. Аналітична функція $T(r, t)$ являє собою поверхню, яка визначається за допомогою експериментально виміряних температури внутрішніх точках тіла. У разі швидко мінливих експериментальних значень, розв'язок оберненої задачі є вельми чутливим до помилок вимірюваних величин. Для того, щоб отримати достовірні результати у роботі був використаний метод згладжування результатів вимірювань за допомогою гіперболічних сплайн-функцій разом з методом послідовного і глобального розв'язання оберненої задачі.

Стаття [11] присвячена питанням коректності деяких обернених задач для математичних моделей, що виникають під час опису процесів тепломасопереносу. За даними першої початково-крайової задачі та умови Неймана на бічній поверхні циліндра відновлюються розв'язок параболічного рівняння другого порядку і коефіцієнт цього рівняння, що належить ядру деякого диференціального рівняння першого порядку і характеризує параметри середовища. Розв'язок рівняння знаходиться в просторі Соболева з досить великим показником сумарності, а невідомий коефіцієнт у класі неперервних функцій. Показано, що локально за часом задача має єдиний стійкий розв'язок.

У статті [12] представлено оригінальний метод розв'язання багатовимірних зворотних задач теплопровідності. Рівняння теплопровідності у частинних похідних замінюється системою звичайних диференціальних рівнянь залежних від часу, які потім розв'язуються послідовно. Процедура запускається в просторовому вузлі, на якому розташований датчик температури, і послідовно проходить крізь простір до поверхневого вузла. Точність методу демонструється за допомогою порівняння розрахованого поверхневого теплового потоку й температури з відомим точним розв'язком. Виконано два числових експерименти на одновимірній і двовимірній зворотних задачах теплопровідності, для того щоб показати обчислювальну ефективність і точність представленого методу. У третьому прикладі зворотна задача застосована до експериментальних даних. Метод може бути легко розповсюджений на тривимірні задачі.

Загальною науковою проблемою є визначення теплофізичних властивостей нових за складом сипких матеріалів залежно від температури та їх гранулометричного складу, невирішеною частиною наукової проблеми є визначення коефіцієнта теплопровідності та масової ізобарної теплоємності вуглецевих сипких матеріалів залежно від температури та гранулометричного складу з використанням ЗКЗТ, що мають широке застосування в електродній та металургійній галузях промисловості.

Метою статті є застосування зворотної коефіцієнтної задачі теплопровідності для відновлення теплофізичних властивостей сипких вуглецевих матеріалів за експериментальними даними класичного квазістаціонарного методу циліндричного шару або коаксіальних циліндрів.

Виклад основного матеріалу

Розглянемо математичну постановку прямої задачі нелінійної нестационарної теплопровідності для циліндричного шару

$$c_p(t)\rho \frac{\partial t}{\partial \tau} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r\lambda(t) \frac{\partial t}{\partial r} \right], \quad r \in (r_1, r_2), \quad \tau \in (0, T] \quad (1)$$

де c_p – масова ізобарна теплоємність, Дж/(кг·К); ρ – густина, кг/м³; t – температура, °С; τ – час, с; r – радіус, м; λ – коефіцієнт теплопровідності, Вт/(м·К); r_1, r_2 – менший і більший радіуси циліндричного шару, відповідно, м; T – тривалість процесу, с.

Початкові умови для $\tau = 0$

$$t(r, 0) = t_0(r). \quad (2)$$

Граничні умови для $\tau > 0$:

$$\begin{cases} t(r_1, \tau) = t_1(\tau); \\ t(r_2, \tau) = t_2(\tau). \end{cases} \quad (3)$$

Рівняння теплопровідності (1) у разі його запису через коефіцієнт температуропровідності набуває вигляду

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r a(t) \frac{\partial t}{\partial r} \right], \quad r \in (r_1, r_2), \quad \tau \in (0, T] \quad (4)$$

де $a = \frac{\lambda}{c_p \rho}$ – коефіцієнт температуропровідності, м²/с.

Для замикання системи рівнянь (1)–(3) сформульованої ЗКЗТ потрібно щонайменше додати по одній умові для визначення кожного з невідомих коефіцієнтів λ і c_p (1) для $\tau > 0$:

$$\begin{cases} q_E(r_q, \tau) = \frac{q_l(\tau)}{2\pi r_q}; \\ t_E(r_t, \tau) = t_l(\tau), \end{cases} \quad (5)$$

де q – густина теплового потоку, Вт/м²; q_l – лінійна густина теплового потоку, Вт/м; $r_q, r_t \in (r_1, r_2)$ – радіальні координати, в яких визначаються густина теплового потоку й температура всередині циліндричного шару, відповідно, м; E – індекс, який вказує на те, що величини отримані під час фізичного експерименту.

Система рівнянь (1)–(3), (5) є повним математичним формулюванням одновимірної ЗКЗТ для циліндричного шару.

Для числового розв'язання ЗКЗТ використаємо метод послідовної мінімізації неув'язки [13], який базується на градієнтному методі. Цей метод передбачає екстремальне формулювання задачі, використовуючи функціонали неув'язки у вигляді:

$$\begin{cases} F_q(\lambda) = \frac{1}{2} [q_E(r_q, \tau) - q_M(\lambda, r_q, \tau)]^2; \\ F_t(c_p) = \frac{1}{2} [t_E(r_t, \tau) - t_M(c_p, r_t, \tau)]^2; \end{cases} \quad r_q, r_t \in (r_1, r_2), \quad \tau \in (0, T], \quad (6)$$

де M – індекс, що відповідає модельним даним, які описуються (1)–(3); E – індекс, що відповідає експериментальним даним.

Для отримання виразів для ітераційного знаходження коефіцієнтів ЗКЗТ за градієнтним методом послідовної мінімізації неув'язки скористаємося розкладанням функцій $\lambda(q)$ і $c_p(t)$ в ряд Тейлора в околі експериментальних значень q_E і t_E до першого порядку малості:

$$\begin{cases} \lambda(q_E) = \lambda(q_M) + \frac{d\lambda(q_M)}{dq_M} (q_E - q_M); \\ c_p(t_E) = c_p(t_M) + \frac{dc_p(t_M)}{dt_M} (t_E - t_M). \end{cases} \quad (7)$$

Вирази (7) також можна отримати за допомогою дослідження функціоналів (6) на екстремум

$$\frac{dF_q(\lambda)}{dq_M} = 0 \quad \text{і} \quad \frac{dF_t(c_p)}{dt_M} = 0. \quad \text{Далі після деяких перетворень нескладно отримати співвідношення (7).}$$

Метод послідовної мінімізації неув'язки передбачає багаторазове розв'язання прямої задачі (1)–(3) на кожному кроці інтегрування за часом. Тому для числової реалізації цього методу скористаємося добре апробованим методом скінченних різниць (МСР). Для цього виконаємо просторово-часову дискретизацію розрахункової області. Для рівномірної сітки будемо мати:

$$\omega_{ht} = \{(r_i, \tau_j)\}, \quad r_i = r_1 + h(i-1), \quad \tau_j = \Delta\tau j, \quad h = \frac{r_2 - r_1}{n-1}, \quad \Delta\tau = \frac{T}{m}. \quad (8)$$

До рівняння (1) в лінійному його варіанті застосуємо консервативну явно-неявну різницеву схему на шеститочковому шаблоні з другим порядком апроксимації за координатою і часом [14, 15]

$$c_p \rho \left(t_i^{j+1} - t_i^j \right) \frac{(r_{i+1/2}^2 - r_{i-1/2}^2)}{2\Delta\tau} = \frac{1}{2} \left[r_{i+1/2} \lambda \frac{t_{i+1}^{j+1} - t_i^{j+1}}{h} - r_{i-1/2} \lambda \frac{t_i^{j+1} - t_{i-1}^{j+1}}{h} + \right. \\ \left. + r_{i+1/2} \lambda \frac{t_{i+1}^j - t_i^j}{h} - r_{i-1/2} \lambda \frac{t_i^j - t_{i-1}^j}{h} \right] + O(h^2 + \Delta\tau^2); \quad 2 \leq i \leq n-1, \quad 1 \leq j \leq m, \quad (9)$$

де $r_{i+1/2} = \frac{r_i + r_{i+1}}{2}$, $r_{i-1/2} = \frac{r_i + r_{i-1}}{2}$, м.

Система дискретних рівнянь (9) розв'язується методом триточкової прогонки [14, 15]. У результаті розв'язання (9) на кожному кроці інтегрування за часом отримуємо поле значень температур, за яким визначаються модельні значення густини теплового потоку й температури в реперних точках, відповідно:

$$\begin{cases} q_M(r_q, \tau) = q_k^{j+1} + \frac{q_{k+1}^{j+1} - q_k^{j+1}}{h} (r_q - r_k), \quad r_q \in (r_k, r_{k+1}), \quad q_k^{j+1} = \lambda \frac{t_{k+1}^{j+1} - t_{k-1}^{j+1}}{2h}; \\ t_M(r_t, \tau) = t_i^{j+1} + \frac{t_{i+1}^{j+1} - t_i^{j+1}}{h} (r_t - r_i), \quad r_t \in (r_i, r_{i+1}). \end{cases} \quad (10)$$

Після заміни похідних на скінченні різниці в (7) отримуємо:

$$\begin{cases} \lambda^{l+1} = \lambda^l + \frac{\lambda^l - \lambda^{l-1}}{q_M^l - q_M^{l-1}} (q_E - q_M^l); \\ c_p^{l+1} = c_p^l + \frac{c_p^l - c_p^{l-1}}{t_M^l - t_M^{l-1}} (t_E - t_M^l), \end{cases} \quad (11)$$

де l – номер ітерації з визначення коефіцієнтів рівняння (9) на кожному кроці інтегрування за часом.

Критерієм закінчення ітерацій на кожному кроці інтегрування за часом рівняння (9) є виконання умови (6) у вигляді

$$\begin{cases} |q_E - q_M^l| \leq \delta_q; \\ |t_E - t_M^l| \leq \delta_t, \end{cases} \quad (12)$$

де δ_q , δ_t – похибки визначення модельних значень густини теплового потоку й температури, відповідно.

У разі відновлення тільки коефіцієнта температуропровідності формулювання ЗКЗТ дещо спрощується і включає рівняння (4) разом з початковими і граничними умовами (2),(3) і однією умовою по температурі в (6), яка необхідна для відновлення коефіцієнта температуропровідності на кожному кроці інтегрування за часом (4).

При цьому дискретний аналог рівняння (4) має вигляд

$$\left(t_i^{j+1} - t_i^j \right) \frac{(r_{i+1/2}^2 - r_{i-1/2}^2)}{2\Delta\tau} = \frac{1}{2} \left[r_{i+1/2} a \frac{t_{i+1}^{j+1} - t_i^{j+1}}{h} - r_{i-1/2} a \frac{t_i^{j+1} - t_{i-1}^{j+1}}{h} + \right. \\ \left. + r_{i+1/2} a \frac{t_{i+1}^j - t_i^j}{h} - r_{i-1/2} a \frac{t_i^j - t_{i-1}^j}{h} \right] + O(h^2 + \Delta\tau^2); \quad 2 \leq i \leq n-1, \quad 1 \leq j \leq m, \quad (13)$$

а співвідношення (11) набуває вигляду

$$a^{l+1} = a^l + \frac{a^l - a^{l-1}}{t_M^l - t_M^{l-1}} (t_E - t_M^l). \quad (14)$$

Алгоритм розв'язання ЗКЗТ методом послідовної мінімізації неув'язки у разі відновлення двох коефіцієнтів є таким. За початковий розподіл температури береться стаціонарне поле. Задаються початкові значення коефіцієнтів теплопровідності і теплоємності. На кожному часовому рівні розглядаються цикл мінімізації неув'язки, в якому спочатку розв'язується пряма задача (9), далі виконується деяке припущення значення коефіцієнтів і знову розв'язується пряма задача за нових значень коефіцієнтів. Затим розраховуються нові значення коефіцієнтів за (11), розв'язується пряма задача (9) і виконується перевірка збіжності за (12). Цикл продовжується до виконання нерівності (12). Далі відбувається перехід на новий часовий рівень і цикл визначення коефіцієнтів повторюється. У разі відновлення тільки одного коефіцієнта (температуропровідності) алгоритм є практично аналогічним. Різниця полягає лише у формі рівняння прямої задачі (13), для визначення нового значення коефіцієнта температуропровідності використовується (14) і

перевірка збіжності виконується тільки за температурою в (12).

Для розв'язання ЗКЗТ використовувалися експериментальні дані, що були отримані на установці, яка побудована на квазістаціонарному методі циліндричного шару [16, 17] в якій рівень температур забезпечувався фоновими нагрівниками, а перепад температури і вихід на квазістаціонарний режим – центральним нагрівником (рис. 1). При цьому для виконання розрахунків використовувалася тільки квазістаціонарна ділянка розігріву матеріалу. Під час експериментів, окрім граничних температур циліндричного шару, також визначалася температура в середині шару і густина теплового потоку крізь шар.

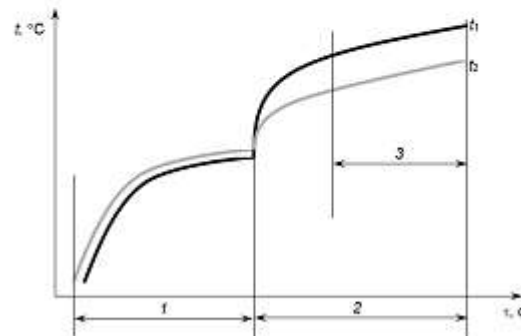
Для числової реалізації наведеної методики розв'язання ЗКЗТ застосовано програмне середовище Mathcad [18, 19].

Для тестування розглянутої методики розв'язання ЗКЗТ використані експериментальні дані [16, 17], які були проведені на сипкому матеріалі – кам'яновугільному сирому коксі гранулометричним складом 0–10 мм і насипною густиною 600 кг/м^3 . Параметри експериментальної комірки методу коаксимальних циліндрів були такими: $d_1 = 26 \text{ мм}$, $d_2 = 70 \text{ мм}$ – внутрішній та зовнішній діаметри циліндричного шару, відповідно; $d_3 = \sqrt{d_1 d_2}$ – діаметр, за якого контролювалася температура всередині циліндричного шару;

$q_l = UI/l$ – лінійна густина теплового потоку крізь циліндричний шар, Вт/м; U – різниця потенціалу на центральному нагрівнику, В; I – сила струму на центральному нагрівнику, А/м²; l – довжина центрального нагрівника, м.

Для розрахунків обрано три ділянки із квазістаціонарним режимом нагрівання циліндричного шару (рис. 2) в інтервалі зміни температур 730–950 °С. Рівень температур вищий за 730 °С був вибраний для того, щоб мінімізувати вплив летючих на результати досліджень.

Порядок розрахунків теплофізичних властивостей на кожній квазістаціонарній ділянці був такий. Спочатку виконується згладжування експериментальних даних (рис. 2), або за допомогою регуляризації за Тихоновим [4], або апроксимації поліномами, або функціями Mathcad [18], наприклад, такими як `supsmooth()`, `ksmooth()`. Далі задаються геометричні параметри циліндричного шару, виконується дискретизація розрахункової області за (8), визначається початкове значення розподілу температури із розв'язання стаціонарної задачі типу (9) (коли $c_p = 0$) з використанням експериментальних значень t_1, t_2 (рис. 2) у початковий момент часу і задаються початкові значення теплофізичних коефіцієнтів і похибки визначення модельних значень густини теплового потоку й температури для (12). Потім на кожному кроці інтегрування за часом розв'язується ЗКЗТ за допомогою розв'язання прямої задачі (9) в ітераційному циклі з уточненням значень коефіцієнтів (11). При цьому критерієм закінчення ітерацій на кожному кроці інтегрування за часом є виконання умови (12). Після проведення розрахунків на кожній ділянці квазістаціонарній визначаються середня температура ділянки і відповідні середні значення відновлених коефіцієнтів. При цьому перші три кроки за часом відкидаються, тобто не приймають участь в осередненні.



1 – ділянка нагрівання фоновим нагрівником; 2 – ділянка нагрівання центральним нагрівником; 3 – ділянка квазістаціонарного режиму нагрівання; t_1, t_2 – температури внутрішньої і зовнішньої сторін циліндричного шару, відповідно
Рис. 1. Схема зміни температури на границях циліндричного шару в експериментальній установці

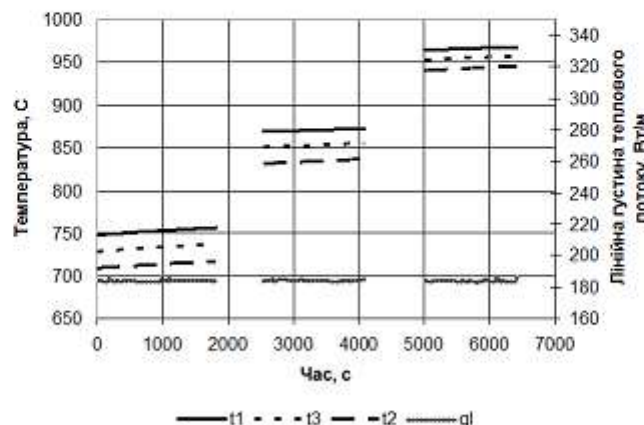
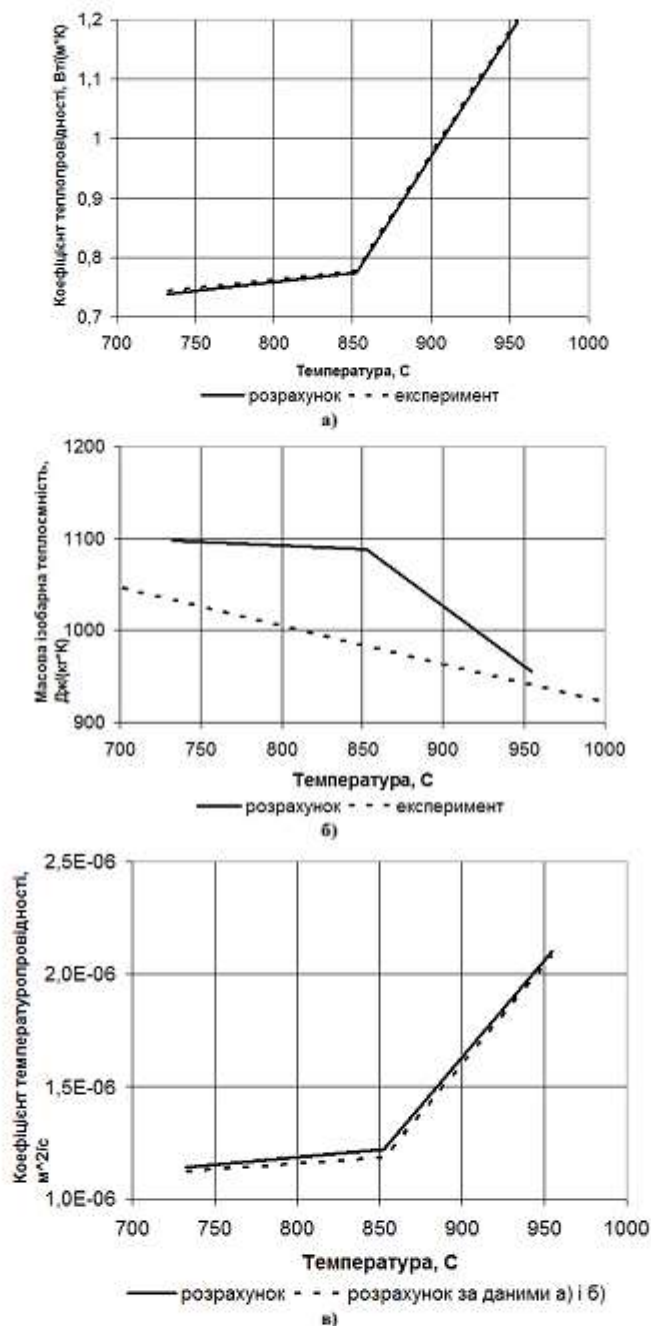


Рис. 2. Експериментальні дані трьох ділянок із квазістаціонарним режимом нагрівання циліндричного шару сипкого матеріалу [16, 17]

У разі відновлення тільки значення коефіцієнта температуропровідності замість прямої задачі (9) розв'язується задача (13) з уточненням шуканого коефіцієнту за (14) і перевіркою збіжності тільки за температурою в (12). Результати тестування запропонованої методики на даних (рис. 2) та їх порівнянням з експериментом наведено на рис. 3.



а) коефіцієнт теплопровідності (порівняння з [16, 17]); б) масова ізобарна теплоємність (порівняння з [20]); в) коефіцієнт

температуропровідності (порівняння з $a = \frac{\lambda}{c_p \rho}$)

Рис. 3. Результати розв'язання ЗКЗТ

Аналіз отриманих даних (рис. 3) підтверджує працездатність запропонованої методики, оскільки похибка визначення коефіцієнта теплопровідності становить 0,46 %, а масової ізобарної теплоємності – 1,63–10,77 %, що є цілком достатнім для їх використання в інженерних розрахунках промислового обладнання.

Порівняння відновленого значення коефіцієнта температуропровідності (рис. 3, в) виконувалося з

використанням формули $a = \frac{\lambda}{c_p \rho}$, де λ і c_p є відновленими значеннями під час їх спільного визначення (рис. 3, в, б). Розбіжність між цими даними не перевищує 3 %.

Висновки

Розглянута екстремальна постановка і методика числового розв'язання ЗКЗТ з використанням градієнтного методу для одночасного відновлення λ і c_p , або тільки коефіцієнта температуропровідності. Розроблено відповідне програмне забезпечення у середовищі Mathcad [18].

Виконано тестування розробленої методики на експериментальних даних [16, 17]. Проведено порівняння відновлених значень теплофізичних коефіцієнтів з експериментом.

Похибка визначення теплофізичних властивостей сипких матеріалів за допомогою розв'язання ЗКЗТ не перевищує для коефіцієнта теплопровідності 0,46 % і масової ізобарної теплоємності 1,63–10,77 %, що є цілком достатнім для їх використання в інженерних розрахунках промислового обладнання.

Перспективи подальших досліджень

Подальші дослідження плануються виконати в напрямку визначення впливу летючих на значення теплофізичних властивостей сипучих вуглецевих матеріалів та використати числову методику та розроблений програмний код в експериментальній установці [16, 17] для одночасного відновлення ефективного коефіцієнта теплопровідності разом з масовою ізобарною теплоємністю.

Результати роботи також заплановано використати для дослідження теплофізичних властивостей дрібнозернистого вуглецевого матеріалу під час модернізації технології виробництва ізостатичного графіту.

Література

1. Alifanov O.M. Inverse heat transfer problems / O.M. Alifanov. – New York : Springer-Verlag, 1994. – 348 p.
2. Мацевитый Ю.М. Обратные задачи теплопроводности / Ю.М. Мацевитый. – К. : Наукова думка, 2002. – Т. 1. Методология. – 405 с.
3. Математичне моделювання температурного поля теплоприймача / В.В. Каргузов, К.Б. Ісась, В.В. Лукович, П.Г. Круковский // Математичні моделі і обчислювальний експеримент в матеріалознавстві. – 2003. – № 6. – С. 169–178.
4. Тихонов А.Н. Методы решения некорректных задач / А.Н. Тихонов, В.Я. Арсенин. – М. : Наука, 1979. – 284 с.
5. Алифанов О.М. Быстрое решение обратных задач теплопроводности методом обобщенных лучей и его применение к моделированию наноструктурных материалов / О.М. Алифанов, А.И. Гребенников // Вестник МАИ. Ракетно-космическая техника. – 2010. – Т. 17, № 3. – С. 78–82.
6. Shidfara A. An inverse heat conduction problem with a nonlinear source term / A. Shidfara, G.R. Karimalib, J. Damirchia // Nonlinear Analysis: Theory, Methods & Applications. – 2006. – Vol. 65, Issue 3. – P. 615–621. – DOI: 10.1016/j.na.2005.09.030.
7. Hào D.N. Gradient methods for inverse heat conduction problems / D.N. Hào, H.-J. Reinhardt // Inverse Problems in Science and Engineering. – 1998. – Vol. 6, Issue 3. – P. 177–211. – DOI: 10.1080/174159798088027675.
8. Ciałkowski M.J. Solution of a stationary inverse heat conduction problem by means of Treflitz non-continuous method / M.J. Ciałkowski, A. Frąckowiak, K. Grysa // International Journal of Heat and Mass Transfer. – 2007. – Vol. 50, Issue 11–12. – P. 2170–2181.
9. Frąckowiak A. Numerical solution of a two-dimensional inverse heat transfer problem in gas turbine blade cooling / A. Frąckowiak, M. Ciałkowski, J. Wolfersdorf // Archives of Thermodynamics. – 2006. – Vol. 27, Issue 4. – P. 91–98.
10. Ciałkowski M. A sequential and global method of solving an inverse problem of heat conduction equation / M. Ciałkowski, K. Grysa // Journal of Theoretical and Applied Mechanics. – 2010. – Vol. 48, Issue 1. – P. 111–134.
11. Пятков С.Г. О некоторых обратных задачах для математических моделей тепломассопереноса / С.Г. Пятков, А.Г. Боричевская // Вестник Южно-Уральского государственного университета. – 2013. – Т. 6, № 4. – С. 63–72.
12. Taler J. Solution of inverse heat conduction problems using control volume approach / J. Taler, W. Zima // International Journal of Heat and Mass Transfer. – 1999. – Vol. 42, Issue 6. – P. 1123–1140. – DOI: 10.1016/S0017-9310(98)00280-4.
13. Никитенко Н.И. Сопряженные и обратные задачи тепломассопереноса / Н.И. Никитенко. – К. : Наукова думка, 1988. – 240 с.
14. Тихонов А.Н. Методы решения некорректных задач / А.Н. Тихонов, В.Я. Арсенин. – М. : Наука, 1979. – 285 с.
15. Карвацкий А.Я. Моделирование энергозберігаючих регламентів промислового обладнання : навч. посіб. / А. Я. Карвацкий. – К. : НТУУ «КПІ», 2014. – 234 с.
16. Фізичні властивості вуглецевих сипучих матеріалів : моногр. / [Т. В. Чирка, Г. М. Васильченко,

С. М. Панов та ін.]. – К. : НТУУ «КПІ» Вид-во «Політехніка». – 2016. – 152 с.

17. Vasilchenko G.N. Thermal conductivity of carbon-based materials / G.N. Vasilchenko, T.V. Chirka, E.N. Panov // *Refractories and Industrial Ceramics*. – 2013. – Vol. 54, Issue 1. – P. 39–43.

18. Mathcad. Engineering math software that allows perform, analyze, and share your most vital calculations [Electronic resource]. – Access mode: <http://www.ptc.com/engineering-math-software/mathcad/>.

19. Karvatskii A. Numerical modeling of physical fields in the process of drying of paper for corrugating by the infrared radiation / A. Karvatskii, V. Marchevsky, O. Novokhat // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. – 2017. – Vol. 2, No 5(86). – P. 14–22. DOI: 10.15587/1729-4061.2017.96741.

20. Агроскин А.А. Теплоемкость углей / А.А. Агроскин, Е.И. Гончаров // *Кокс и химия*. – 1965. – № 7. – С. 8–13.

References

1. Alifanov O.M. Inverse heat transfer problems / O.M. Alifanov. – New York : Springer-Verlag, 1994. – 348 p.
2. Matsevytai Yu.M. Obratnye zadachi teploprovodnosti / Yu.M. Matsevytai. – K. : Naukova dumka, 2002. – T. 1. Metodolohiya. – 405 s.
3. Matematychni modeliuvannia temperaturnoho polia teploprymacha / V.V. Kartuzov, K.B. Isaiev, V.V. Lukovych, P.H. Krukovskiy // *Matematychni modeli i obchysluvalnyi eksperyment v materialoznavstvi*. – 2003. – # 6. – С. 169–178.
4. Tykhonov A.N. Metody resheniya nekorrektnykh zadach / A.N. Tykhonov, V.Ya. Arsenyi. – M. : Nauka, 1979. – 284 s.
5. Alyfanov O.M. Bistroye reshenie obratnykh zadach teploprovodnosti metodom obobshchennykh luchej y eho prymerenye k modelirovaniyu nanostrukturnykh materialov / O.M. Alyfanov, A.Y. Hrebennykov // *Vestnyk MAY. Raketno-kosmicheskaya tekhnika*. – 2010. – T. 17, # 3. – S. 78–82.
6. Shidfara A. An inverse heat conduction problem with a nonlinear source term / A. Shidfara, G.R. Karamalib, J. Damirchia // *Nonlinear Analysis: Theory, Methods & Applications*. – 2006. – Vol. 65, Issue 3. – P. 615–621. DOI: 10.1016/j.na.2005.09.030.
7. Hao D.N. Gradient methods for inverse heat conduction problems / D.N. Hao, H.-J. Reinhardt // *Inverse Problems in Science and Engineering*. – 1998. – Vol. 6, Issue 3. – P. 177–211. DOI: 10.1080/174159798088027675.
8. Cialkowski M.J. Solution of a stationary inverse heat conduction problem by means of Trefftz non-continuous method / M.J. Cialkowski, A. Frackowiak, K. Grysa // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. – 2007. – Vol. 50, Issue 11–12. – P. 2170–2181.
9. Frackowiak A. Numerical solution of a two-dimensional inverse heat transfer problem in gas turbine blade cooling / A. Frackowiak, M. Cialkowski, J. Wolfersdorf // *Archives of Thermodynamics*. – 2006. – Vol. 27, Issue 4. – P. 91–98.
10. Cialkowski M. A sequential and global method of solving an inverse problem of heat conduction equation / M. Cialkowski, K. Grysa // *Journal of Theoretical and Applied Mechanics*. – 2010. – Vol. 48, Issue 1. – P. 111–134.
11. Piatkov S.H. O nekotorykh obratnykh zadachakh dlia matematycheskykh modelei teplomassoperenosa / S.H. Piatkov, A.H. Borychevskaia // *Vestnyk Yuzhno-Uralskogo gosudarstvennogo univertsyteta*. – 2013. – T. 6, # 4. – S. 63–72.
12. Taler J. Solution of inverse heat conduction problems using control volume approach / J. Taler, W. Zima // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. – 1999. – Vol. 42, Issue 6. – P. 1123–1140. DOI: 10.1016/S0017-9310(98)00280-4.
13. Nykytenko N.Y. Sopriazhennye y obratnye zadachi teplomassoperenosa / N.Y. Nykytenko. – K. : Naukova dumka, 1988. – 240 s.
14. Tykhonov A.N. Metody resheniya nekorrektnykh zadach / A.N. Tykhonov, V.Ya. Arsenyi. – M. : Nauka, 1979. – 285 s.
15. Karvatskii A.Ya. Modeliuvannia enerhozberihaiuchykh rehlamentiv promyslovoho obladdannia : navch. posib. / A. Ya. Karvatskii. – K. : NTUU «KPI», 2014. – 234 c.
16. Fizychni vlastyvy vuhletsevykh sypuchykh materialiv : monohr. / [T. V. Chirka, H. M. Vasilchenko, Ye. M. Panov ta in.]. – K. : NTUU «KPI» Vyd-vo «Politehnika». – 2016. – 152 c.
17. Vasilchenko G.N. Thermal conductivity of carbon-based materials / G.N. Vasilchenko, T.V. Chirka, E.N. Panov // *Refractories and Industrial Ceramics*. – 2013. – Vol. 54, Issue 1. – P. 39–43.
18. Mathcad. Engineering math software that allows perform, analyze, and share your most vital calculations [Electronic resource]. – Access mode: <http://www.ptc.com/engineering-math-software/mathcad/>.
19. Karvatskii A. Numerical modeling of physical fields in the process of drying of paper for corrugating by the infrared radiation / A. Karvatskii, V. Marchevsky, O. Novokhat // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. – 2017. – Vol. 2, No 5(86). – P. 14–22. DOI: 10.15587/1729-4061.2017.96741.
20. Ahroskyn A.A. Teploemkost uglei / A.A. Ahroskyn, E.Y. Honcharov // *Koks y khymiya*. – 1965. – # 7. – S. 8–13.

Рецензія/Peer review : 13.06.2017 р.

Надрукована/Printed : 03.09.2017 р.

Рецензент: д.т.н., проф. Мікульонік І.О.

УДК 539.32:[546.26+676.064.7]-022.532-023.846
DOI: <https://doi.org/10.20535/2521-1943.2019.85.153877>

Про визначення модуля пружності одношарових вуглецевих нанотрубок методами структурної механіки

А.А. Карвацький¹ • І.О. Мікульонюк¹ • Т.В. Лазарєв² • К.М. Короленко¹

1 - КПІ ім. Ігоря Сікорського, м. Київ, Україна;
2 - ДП «Конструкторське Бюро «Південне» ім. М.К. Янгеля

Received: 10 January 2019 / Accepted: 22 March 2019

Анотація. Метою статті є відпрацювання та перевірка числових методик визначення модуля пружності одношарових вуглецевих нанотрубок з використанням методу скінченних елементів, а також зв'язку між параметрами молекулярної і структурної механіки.

Дослідження проводилося для нанотрубок різних типів просторово-каркасних моделей, а саме типу «крісло» (armchair), типу «зигзаг» (zigzag) і типу «хіральна» (chiral). Для побудови моделей нанотрубок зазначених типів розроблено програмні коди у середовищі вільно відкритого програмного забезпечення Gmsh.

Розглянуто формулювання лінійних і нелінійних співвідношень для визначення параметрів структурної механіки на основі енергетичних потенціалів та силових коефіцієнтів молекулярної механіки. Формулювання нелінійної задачі дістали певного уточнення в частині визначення співвідношень «узагальнена деформація – узагальнені напруження».

Розроблено числові моделі для дослідження модуля пружності нанотрубок різного типорозміру, що представляють собою макроси на мові програмування APDL ANSYS Mechanical APDL. Результати порівняння отриманих результатів показали задовільне узгодження з теоретичними та експериментальними даними: розбіжність з відомими теоретичними оцінками становить 0,08–5,1 %.

Запропоновані верифіковані числові методики для визначення модуля пружності нанотрубок у подальшому планується застосовувати для розроблення нових полімерних нанокмполімерів.

Ключові слова: модуль пружності, одношарові вуглецеві нанотрубки, молекулярна механіка, структурна механіка, числове моделювання.

Вступ

Вуглецеві нанотрубки, до яких належать одношарові вуглецеві нанотрубки (ОВНТ)/(SWCNT), з моменту їх відкриття в 1991 р. Іїїма [1], набули широкого застосування в різних галузях науки і техніки. Завдяки своїм унікальним механічним, тепловим та електричним властивостям ОВНТ характеризуються виключно високою жорсткістю, міцністю і пружністю, і зазвичай використовуються як ідеальний армувальний матеріал для нового класу нанокмполімерів [2], у тому числі й полімерних.

Для дослідження фізичних властивостей ОВНТ, зокрема механічних, застосовуються як експериментальні, так і теоретичні методи. Експериментальні методи, що базуються на просвічувальній електронній та атомно-силовій мікроскопії [3, 4], характеризуються надзвичайною складністю проведення досліджень, розбіжністю одержуваних даних, великою вартістю тощо. Тому застосування теоретичних методів для прогнозування механічних властивостей ОВНТ, які є набагато менш затратними, набуває широкого поширення серед дослідників як потужний альтернативний інструмент порівняно з експериментальними методами [5–13]. У свою чергу застосовувані теоретичні методи поділяються на два підходи: перший – це квантова/молекулярна механіка (ММ) [5], класична молекулярна динаміка [6] і *ab initio* [7]; другий – механіка суцільного середовища з використанням енергетичних потенціалів і силових коефіцієнтів ММ [8–13]. Наразі, для моделювання наноструктур у великих масштабах, що мають практичне значення, наприклад, під час розробки нових нанокмполімерів, безперечно перевагу має підхід наномасштабної континуальної (КМ) або структурної механіки (СМ), у частині незрівнянно менших вимог до обчислювальних ресурсів [10].

Зазвичай числова реалізація континуального підходу до прогнозування механічних властивостей ОВНТ виконується методом скінченних елементів (МСЕ) з використанням пружинних (spring) або стрижньових/балочних (beam) скінченних елементів (СЕ) у лінійному або нелінійному формулюванні. При цьому вважається, що під навантаженням ОВНТ проявляє властивості просторово-стрижньової структури.

✉ І.О. Мікульонюк
i.mikulionok@kpi.ua

✉ А.А. Карвацький
anton@rst.kpi.ua

Ковалентні зв'язки між атомами вуглецю розглядаються як з'єднувальні силові елементи, а атоми вуглецю – як шарніри цих елементів.

Проблемі прогнозування механічних властивостей ОБНТ на базі континуального підходу присвячена велика кількість праць. Розглянемо декілька найбільш характерних з них. У працях [8–10] для прогнозування модуля пружності та зсуву ОБНТ використовуються лінійні формулювання МСЕ. Зокрема, у праці Li та Chou [8] до моделювання деформації вуглецевих нанотрубок вперше запропоновано застосування наближення структурної механіки на базі методу матриці жорсткості. Основою запропонованої концепції є уявлення про те, що нанотрубка з геометричної точки зору представляє собою просторово-каркасну структуру. При цьому ковалентні зв'язки між двома найближчими сусідніми атомами мають круглий поперечний переріз і діють як несучі балочні елементи, тоді як окремий атом виконує функцію шарнірного з'єднання цих елементів. Лінійний зв'язок між трьома параметрами жорсткості перерізу балочного елемента структурної механіки та силовими константами молекулярної механіки встановлюється на основі принципу енергетичної еквівалентності за припущення малих деформацій. Такий підхід не потребує визначення модулів пружності і зсуву, діаметру колового перерізу балочних СЕ, еквівалентних до зв'язків С–С. Параметри жорсткості визначались за таких значень силових констант ММ для ковалентного зв'язку С–С: $k_r = 651,694$ нН/нм – силова константа опору розтягу; $k_\theta = 0,875$ нН-нм/рад² – силова константа опору вигину; $k_\tau = 0,278$ нН-нм/рад² – силова константа опору скручуванню та інверсії. Довжина ковалентного зв'язку С–С у стані спокою як і в інших роботах приймалася рівною $L = 0,1421$ нм. Розрахунки механічних властивостей ОБНТ за умови одноосісного навантаження виконано для різних їх діаметрів, але тільки для зигзагоподібних та крісельних нанотрубок. Отримані результати узгоджуються з відповідними теоретичними даними та експериментальними вимірюваннями. Крім того, у зазначеній праці не вказано з використанням якого програмного забезпечення виконано розрахунки. Із тексту статті також не зрозуміло, які саме довжини ОБНТ використовувалися в розрахунках.

У праці Tserpes і Papanikos [9], що побудована на концепції Li та Chou [8], пропонується тривимірний модель скінченного елемента (СЕ) для крісельних, зигзагоподібних і хіральних ОБНТ. На відміну від підходу матриці жорсткості [8], модель СЕ потребує явного визначення значень модулів пружності E і зсуву G , моментів інерції I і J та відповідно діаметра d і площі перерізу A балочних елементів, які не мають фізичного змісту для ковалентного зв'язку С–С, оскільки в теорії молекулярної механіки вони відсутні. Значення силових констант ММ приймалися такими самими як у [8], яким відповідають такі значення діаметра та модулів пружності і зсуву балочного СЕ: $d = 0,147$ нм, $E = 5,49$ ТПа, $G = 0,871$ ТПа. Для розробки числових моделей структурної механіки ОБНТ використано програмний продукт ANSYS Mechanical APDL [14] і пружний лінійний СЕ BEAM4. Серія розрахунків механічних властивостей включала крісельні, зигзагоподібні та хіральні ОБНТ за різного діаметра та товщини нанотрубок. Отримані значення модуля пружності ОБНТ добре узгоджуються з відповідними теоретичними результатами і багатьма експериментальними вимірюваннями. Однак, із тексту статті не зрозуміло, чому момент інерції СЕ рекомендується визначати не за формулою $I = \frac{\pi d^4}{64}$, а із співвідношення $k_\theta = \frac{EI}{L}$, що пов'язує параметри молекулярної та структурної механіки. Тим більше, що, величина E в останній формулі визначається з використанням першої, тому розраховані за допомогою цих формул моменти інерції будуть еквівалентними між собою.

У статті Lu і Hu [10] використовується схожий до [6, 9] еквівалентно-континуальний підхід до визначення механічних властивостей ОБНТ, але замість колової форми електронної хмари перерізу ковалентного зв'язку С–С прийнято еліптичну, що не має точного підтвердження в літературі, на чому вони до речі наголошують самі. При цьому не зрозуміло, на якій підставі отримано геометричні та механічні параметри еквівалентного балочного СЕ еліптичного перерізу, зокрема, модуль пружності $E = 1,027$ ТПа, що більш ніж у п'ять разів менший, ніж у [9]. У цій праці також наведено нелінійні залежності і графіки модифікованого потенціалу Morse $U_r(\Delta r)$ та потенціальної енергії опору вигину ковалентного зв'язку С–С $U_\theta(\Delta\theta)$, але вони явно не використовуються, оскільки отримані в праці числові результати базуються на лінійному формулюванні МСЕ з використанням винятково силових констант ММ k_r і k_θ . Потенціал Morse використовується тільки для

визначення силової константи опору розтягу зв'язку С–С як $k_r = \frac{1}{\Delta r} \frac{dU_r}{d(\Delta r)}$ (за малих значень Δr), а силова константа опору вигину k_θ взята зі статті Belytschko et al. [15]. Для виконання розрахунків використано програмне забезпечення ANSYS [14] і СЕ BEAM з шістьма ступенями свободи, але не вказано який саме номер. Наведено числові дослідження впливу діаметра й хіральності на модулі пружності і зсуву ОБНТ, результати яких узгоджуються як з експериментальними випробуваннями, так і з теоретичними літературними даними.

Стаття Meo і Rossi [11] присвячена побудові числової СЕ моделі для оцінки механічних властивостей ОБНТ на основі використання (spring) СЕ з шістьма ступенями свободи, в яких поєднуються властивості нелінійної пружної пружини і лінійної пружної торсійної пружини. Вибір цих СЕ ґрунтується на тому, що

такий підхід дає змогу описати взаємодію зв'язків C–C без введення будь-яких нефізичних змінних, таких як площа поперечного перерізу, моменти інерції тощо. Крім того автори [11] стверджують, що CE типів beam, link або shell не надто застосовні через складну взаємодію атомів і відсутність обертових ступенів свободи. Але такі обмеження не стосуються, наприклад, beam-елементів ANSYS. Поєднання в CE властивостей нелінійної і торсійної пружин дало змогу врахувати те, що хімічний зв'язок незалежно від прикладеного навантаження завжди лишається прямим [16], тобто нехтувати його вигином. Для моделювання нелінійної поведінки під час розтягу зв'язку C–C використовувався модифікований потенціал Morse у вигляді сили $F(\Delta r) = dU_r(\Delta r)/d(\Delta r)$, а лінійної поведінки під час вигину – потенціал кута вигину зв'язку C–C–C у вигляді моменту $M(\Delta \theta) = dU_\theta(\Delta \theta)/d(\Delta \theta)$. Силова константа опору вигину k_θ також як і в [10] бралася зі статті Belytschko et al. [15]. Але в праці не враховувались потенціальна енергія зміни кута скручування ковалентного зв'язку C–C та інверсії атомів поза площиною, сили van der Waals та сили електростатичної взаємодії. Для прогнозування модуля пружності застосовано ANSYS [14], але не описано який саме CE обрано або побудовано. Досліджено вплив діаметра трубки і хіральності на модуль пружності OBHT за одновісного навантаження. Отримані результати показали добре узгодження з наявними експериментальними даними.

Стаття Rossi і Meo [12] є застосуванням методики [11] для розрахунків механічних властивостей, включаючи границю міцності, бездефектних та дефектних OBHT різних типів. Зокрема досліджено еволюцію руйнування зигзагоподібних OBHT, а також побудовано криві напруження-деформація для деформації до 70 %.

У статті Esbati і Irani [13] методика нелінійного формулювання MCE на базі модифікованої функції потенціалу Morse, що викладена в [11, 12], отримала подальший розвиток у частині врахування потенціальної енергії зміни кута скручування ковалентного зв'язку C–C та інверсії атомів поза площиною та використання нелінійної залежності потенціальної енергії зміни кута між ковалентними зв'язками C–C–C. Для числового аналізу механічної поведінки OBHT використано програмне забезпечення ANSYS Mechanical APDL [14] з нелінійним тривузловим CE BEAM189 з шістьма ступенями свободи. Нелінійні властивості еквівалентного балочного CE задавалися у вигляді табличних функцій деформація–напруження в розділі “Nonlinear General Beam Section” вказаного ПЗ. Для визначення моменту зміни кута між ковалентними зв'язками C–C–C силова константа опору вигину MM становила 1,42 нН·нм/рад², а для крутного момент ковалентного зв'язку C–C відповідна силова константа – 0,278 нН·нм/рад². Спрогнозовано механічні властивості різних типів OBHT, а також досліджено вплив різних типів дефектів Stone-Wales на механічну поведінку OBHT. Встановлено, що розглянуті дефекти знижують механічні властивості OBHT під час одновісного розтягу. Однак, у [13] підгінний параметр β , що входить у формулу функції потенціалу Morse, є безрозмірним, а за величиною відрізняється від [10–12, 15]. У статті також наведено деякі величини без їх розшифрування та формули без їх подальшого явного використання.

Із проведеного літературного огляду випливає, що загальним недоліком розглянутих праць, у яких використовується програмне забезпечення ANSYS Mechanical APDL, є відсутність опису налаштування параметрів CE, наприклад, у GUI Menu Path, Section>Beam..., що дещо ускладнює процес розуміння методики, відтворюваності проведених досліджень та перевірки наведених результатів. Очевидно, що найпростішим варіантом реалізації методів структурної механіки на наномасштабному рівні є числова методика, що передбачає явне визначення параметрів поперечного перерізу еквівалентного до ковалентного зв'язку C–C балочного CE [9, 10].

Для розробки нових армованих нанотрубками нанокомпозитів з використанням методів наномасштабної структурної механіки, що базуються на теоретичних засадах молекулярної механіки, найбільшого значення мають не отримані дані з механічних властивостей OBHT, а числові методики як потужний інструмент їх теоретичного прогнозування. Тому саме завдання оволодіння цим інструментом і є головною метою цієї статті.

Постановка задачі

Мета роботи – відпрацювання та перевірка числових методик визначення модуля пружності OBHT з використанням MCE та зв'язку між параметрами MM і CM, що є необхідним для подальшого їх застосування для розробки нових нанокомпозитів.

Для досягнення сформульованої мети необхідно вирішити такі задачі:

- побудова просторово-каркасних моделей OBHT різної хіральності;
- формулювання лінійних та нелінійних співвідношень для визначення параметрів структурної механіки на основі енергетичних потенціалів і силових коефіцієнтів молекулярної механіки;
- розробка числових моделей для дослідження модуля пружності OBHT різної хіральності та діаметра;
- порівняння отриманих результатів механічних властивостей OBHT з відомими теоретичними та експериментальними даними.

Побудова просторово-каркасних моделей OBHT

Одним із способів побудови просторово-каркасних моделей OBHT є метод згортання гексагональної структури графенового листа [2] (рис. 1).

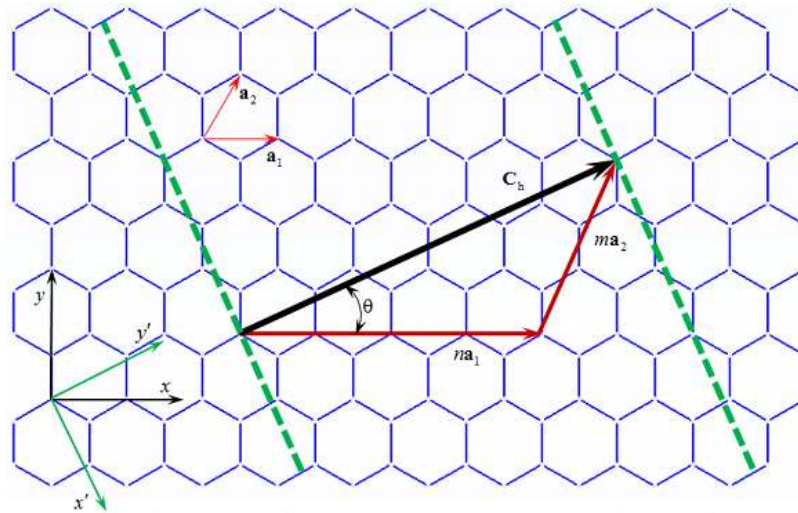


Рис. 1. Структура і геометричні параметри гексагональної решітки графенового листа

Співвідношення для визначення основних геометричних параметрів ОВНТ [2, 3] згідно з рис. 1 містять:

– хіральний вектор

$$\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2, \quad (1)$$

де (n, m) – індекси хіральності; $\mathbf{a}_1 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2}\right)a$, $\mathbf{a}_2 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2}\right)a$ – одиничні базисні вектори гексагональної

решітки; $a = \sqrt{3}a_{C-C}$ – довжина одиничного вектора; $a_{C-C} = 0,1421$ нм – довжина ковалентного зв'язку C-C у стані рівноваги;

– довжину кола ОВНТ

$$L = |\mathbf{C}_h| = a\sqrt{n^2 + m^2 + nm}; \quad 0 \leq |m| \leq n; \quad (2)$$

– діаметр ОВНТ

$$d = \frac{L}{\pi}; \quad (3)$$

– хіральний кут

$$\theta = \arctg\left(\frac{\sqrt{3}m}{2n+m}\right); \quad 0 \leq |\theta| \leq 30^\circ. \quad (4)$$

Індекси хіральності однозначно визначають тип ОВНТ. Так, наприклад, структура з (n, n) характеризує нанотрубку типу «крісло» ОВНТ (armchair), а структура $(n, 0)$ – нанотрубку типу «зигзаг» ОВНТ (zigzag). У разі $0 \leq |m| \leq n$ утворюється структура (n, m) типу «хіральна» ОВНТ (chiral). Тип ОВНТ також однозначно визначається хіральним кутом (4): $\theta = 0^\circ$ – «зигзаг» ОВНТ, $\theta = 30^\circ$ – «крісло» ОВНТ, $0^\circ < \theta < 30^\circ$ – «хіральна» ОВНТ.

Як вище зазначено, одним із можливих способів побудови ОВНТ усіх трьох типів є метод згортання листа графену (рис. 1) у напрямку хірального вектора \mathbf{C}_h . При цьому перерахунок координат атомів вуглецю решітки графену на решітку ОВНТ здійснюється за формулою [4]

$$(X, Y, Z) = \left[R \cos\left(\frac{y'}{R}\right), R \sin\left(\frac{y'}{R}\right), x' \right], \quad (5)$$

де X, Y, Z – декартові координати атомів нанотрубки; $R = d/2$ – радіус нанотрубки; $x' = x \cos \theta + y \sin \theta$, $y' = -x \sin \theta + y \cos \theta$ – координати атомів листа графену в повернутій на хіральний кут θ декартовій системі координат $y'Ox'$ (рис. 1); x, y – вихідні декартові координати атомів листа графену.

З використанням залежностей (1)–(5) розроблено програмний код на мові програмування C у середовищі вільно відкритого програмного забезпечення Gmsh [5]. Результати побудови каркасно-просторових моделей ОВНТ різних типів, діаметра й довжини наведено на рис. 2.

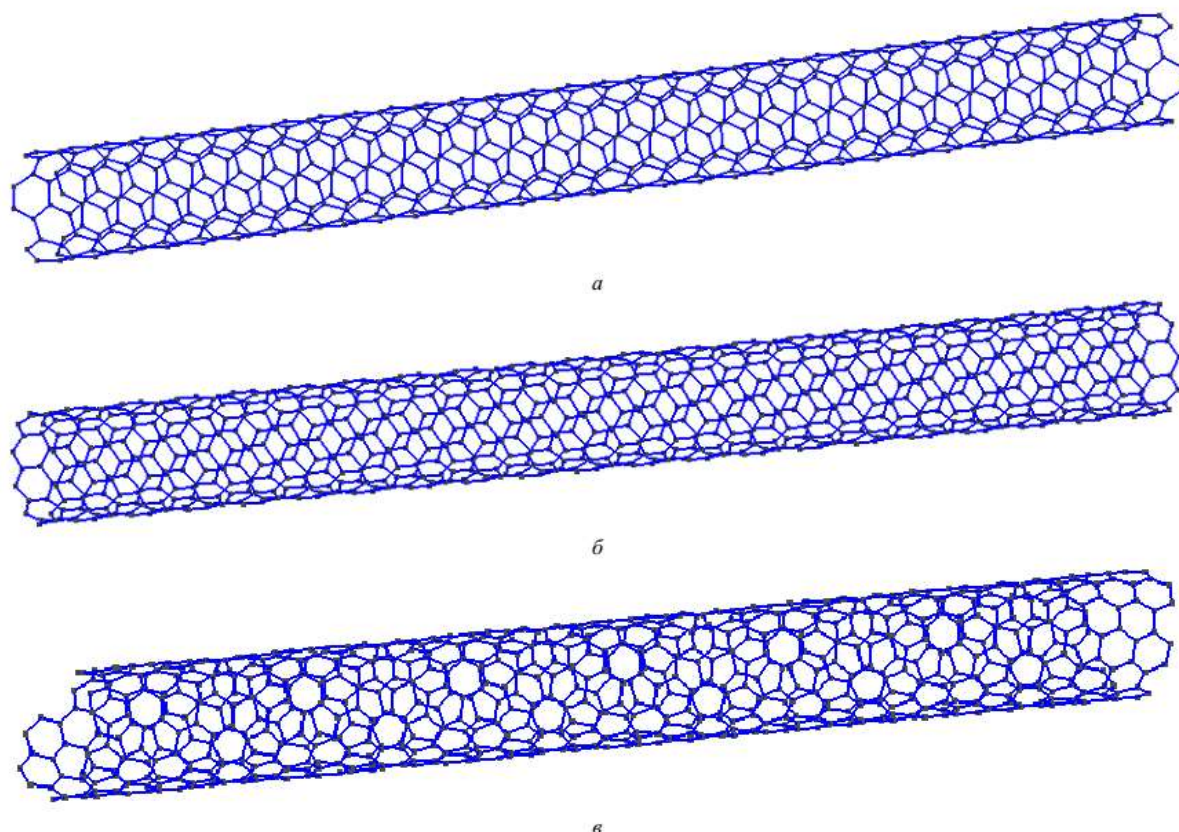


Рис. 2. Просторово-каркасні моделі різних типів ОВНТ:

a – кріслоподібна ОВНТ (armchair, (5,5)) діаметром $d = 0,678$ нм і довжиною $l = 7,753$ нм;

б – зигзагоподібна ОВНТ (zigzag, (10,0)), $d = 0,783$ нм і $l = 8,597$ нм;

в – хіральна ОВНТ (chiral, (8,4)), $d = 0,829$ нм і $l = 7,895$ нм

Формулювання нелінійної задачі на базі потенціалу Morse

Відомо, що для прогнозування механічних властивостей нанотрубок використовується теорія молекулярної механіки. Згідно з цією теорією за відсутності сил van der Waals та електростатичної взаємодії повна стерична потенціальна енергія, обумовлена валентністю зв'язаних взаємодій, має вигляд [10–13]

$$U_{\text{total}} = U_r + U_\theta + U_\tau. \quad (6)$$

Потенціальна енергія розтягу ковалентного зв'язку двохатомних молекул описується модифікованою функцією потенціалу Morse з параметрами для гібридизованих зв'язків sp^2 , отриманої на основі експериментальних даних, має вигляд

$$U_r = D_e \left\{ \left[1 - e^{-\beta(\Delta r)} \right]^2 - 1 \right\}, \quad (7)$$

де $D_e = 0,6031$ нН·нм – енергія дисоціації; $\beta = 26,25$ нм⁻¹ – підгінний параметр; Δr – зміна довжини ковалентного зв'язку типу С–С, нм.

Потенціальна енергія зміни кута між ковалентними зв'язками С–С–С описується співвідношенням

$$U_\theta = \frac{1}{2} k_\theta (\Delta\theta)^2 \left[1 + k_{\text{sextic}} (\Delta\theta)^4 \right], \quad (8)$$

де k_θ – силова константа опору зміни кута між ковалентними зв'язками С–С–С, нН·нм/рад²; $k_{\text{sextic}} = 0,754$ рад⁻⁴; $\Delta\theta$ – зміна кута між ковалентними зв'язками С–С–С, рад.

Потенціальна енергія зміни кута скручування ковалентного зв'язку С–С (U_ϕ) та інверсії атомів поза площиною (U_ω)

$$U_\tau = U_\phi + U_\omega = \frac{1}{2} k_\tau (\Delta\phi)^2, \quad (9)$$

де k_r – силова константа опору зміни кута скручування ковалентного зв'язку C–C та інверсії атомів поза площиною, нН·нм/рад²; $\Delta\varphi$ – зміна кута скручування зв'язку C–C, рад.

У результаті диференціювання залежностей (7)–(9) здійснюється перехід від енергетичних параметрів молекулярної механіки до силових характеристик структурної механіки, таких як сила розтягу ковалентного зв'язку C–C, момент зміни кута між зв'язками C–C–C і крутний момент зв'язку C–C, відповідно:

$$F(\Delta r) = \frac{dU_r}{d(\Delta r)} = 2\beta D_e [1 - e^{-\beta(\Delta r)}] e^{-\beta(\Delta r)}, \quad (10)$$

$$M(\Delta\theta) = \frac{dU_\theta}{d(\Delta\theta)} = k_\theta \Delta\theta [1 + 3k_{\text{sextic}}(\Delta\theta)^4], \quad (11)$$

$$T(\Delta\varphi) = \frac{dU_\tau}{d(\Delta\varphi)} = k_\tau \Delta\varphi. \quad (12)$$

Для подальшого використання рівнянь (10)–(12) їх необхідно виразити відносно відповідних деформацій:

$$F(\varepsilon_r) = 2\beta D_e [1 - e^{-\beta(\varepsilon_r L)}] e^{-\beta(\varepsilon_r L)}, \quad (13)$$

$$M(\varepsilon_\theta) = k_\theta \varepsilon_\theta \theta [1 + 3k_{\text{sextic}}(\varepsilon_\theta \theta)^4], \quad (14)$$

$$T(\varepsilon_\tau) = k_\tau (\varepsilon_\tau \varphi), \quad (15)$$

де $\varepsilon_r = \Delta r/L$ – деформація розтягу ковалентного зв'язку C–C; $L = 0,1421$ нм – довжина ковалентного зв'язку C–C; $\varepsilon_\theta = \Delta\theta/\theta$ – деформація вигину ковалентного зв'язку C–C–C; $\theta = 0,7$ рад; $\varepsilon_\tau = \Delta\varphi/\varphi$ – деформація скручування ковалентного зв'язку C–C; $\varphi = 0,7$ рад.

Для завершення формулювання задачі необхідно також визначити співвідношення між зсувним поперечним зусиллям S і деформацією поперечного зсуву ε_s , що буде розглянуто далі.

Формулювання лінійної задачі

Постановка лінійної задачі статичної пружності передбачає використання квадратичних форм для потенціальних функцій ММ [8–10] разом з теорією балок Тимошенко першого порядку СМ [14], що дає змогу встановити зв'язок між параметрами жорсткості перерізу балки структурної механіки та константами силового поля молекулярної механіки:

$$U_r = \frac{1}{2} k_r (\Delta r)^2, \quad (16)$$

$$U_\theta = \frac{1}{2} k_\theta (\Delta\theta)^2, \quad (17)$$

$$U_\tau = \frac{1}{2} k_\tau (\Delta\varphi)^2, \quad (18)$$

$$U_A = \frac{1}{2} \frac{EA}{L} (\Delta L)^2, \quad (19)$$

$$U_M = \frac{1}{2} \frac{EI}{L} (2\alpha)^2, \quad (20)$$

$$U_T = \frac{1}{2} \frac{GJ}{L} (\beta)^2, \quad (21)$$

де k_r – силова константа опору розтягу ковалентного зв'язку C–C, нН/нм; U_A – енергія деформації однорідної балки (стрижня) довжиною L під час чисто осьового навантаження, Дж; E – модуль пружності, Па; ΔL – осьова деформація балки, м; A – площа перерізу балки, м²; U_M – енергія деформації однорідної балки під час чистого вигину від прикладеного моменту, Дж; $I = I_{yy} = I_{zz}$ – момент інерції перерізу балки колового перерізу, м⁴; α – кут вигину на кінцях балки, рад; U_T – енергія деформації однорідної балки під час чистого скручування, Дж; G – модуль зсуву, Па; J – полярний момент інерції, м⁴.

Зв'язок між молекулярною і структурною системами встановлюється на основі принципу енергетичної еквівалентності між відповідними величинами у рівняннях (16)–(18) і (19)–(21) [8–10]. Це передбачає рівність між собою таких величин як $U_r = U_A$, $U_\theta = U_M$, $U_\tau = U_T$, $\Delta r = \Delta L$, $\Delta\theta = 2\alpha$ і $\Delta\varphi = \beta$, та дає змогу отримати

прямі співвідношення між параметрами структурної механіки EA, EI, GJ і параметрами молекулярної механіки: k_r, k_θ, k_τ (між балочним елементом і ковалентним зв'язком C–C ОБНТ) [8–10]:

$$k_r = \frac{EA}{L}, \quad k_\theta = \frac{EI}{L}, \quad k_\tau = \frac{GJ}{L}. \quad (22)$$

Для колового перерізу балки (зв'язку C–C) діаметром d параметри січення визначаються за такими формулами: $A = \frac{\pi d^2}{4}$ – площа, м², $I = \frac{\pi d^4}{64}$ – момент інерції, м⁴ і $J = \frac{\pi d^4}{32}$ – полярний момент інерції, м⁴. Тоді, використовуючи рівняння (22) і силові константи ММ можна визначити діаметр зв'язку C–C та ефективні модулі пружності та зсуву [9, 10]:

$$d = 4 \sqrt{\frac{k_\theta}{k_r}}, \quad E = \frac{k_r^2 L}{4\pi k_\theta}, \quad G = \frac{k_r^2 k_\tau L}{8\pi k_\theta^2}. \quad (23)$$

Умови проведення розрахунків модуля пружності нанотрубок та їх результати

Числова оцінка модуля пружності ОБНТ різних типів виконувалася на базі одновісного випробування та програмного забезпечення ANSYS Mechanical APDL [14] з використанням лінійних і нелінійних СЕ балочного типу кругового перерізу, що базуються на теорії Тимошенко. При цьому для переходу на наномасштабний рівень використовувалася множник 10⁹. Для перевірки коректності застосування цих СЕ виконувалася оцінка

коефіцієнта гнучкості $\frac{GAL^3}{EI} > 1000$ [14], який для ОБНТ набагато більший за 1000, де $L=0,1421$ нм – довжина

СЕ балочного типу (ковалентного зв'язку C–C). Для реалізації умов одновісного навантаження один кінець ОБНТ піддавався закріпленню за шістьма ступенями свободи, а другий – одновісній деформації та закріпленню за двома іншими координатами. Для побудови каркасно-просторових моделей ОБНТ різних типів, задання типу СЕ, фізичних властивостей, граничних умов та виконання розрахунків в автоматичному режимі розроблено відповідні макроси на мові програмування APDL ANSYS. Однак, для побудови геометричних моделей ОБНТ також можна використовувати програмне забезпечення Gmsh [5] (рис. 2) і записувати спеціальний текстовий файл з інформацією про лінії з номерами та координатами їхніх точок, які далі потім підставляти в макрос APDL ANSYS. Після виконання розрахунків модуль пружності розраховувався за формулою [8–13]

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon}, \quad (24)$$

де $\sigma = \frac{F}{A}$ – нормальне напруження, нПа; F – повна сила реакції опори, нН; $A = \pi Dt$ – площа перерізу

ОБНТ, нм²; D – середній діаметр ОБНТ, нм; $t=0,34$ нм – товщина стінки ОБНТ; $\varepsilon = \frac{\Delta l}{l}$ – одновісна

деформація; $\Delta l=0,1$ нм – абсолютна одновісна деформація; l – довжина нанотрубки, нм.

Розв'язання лінійних задач статичної пружності з метою оцінки модуля пружності ОБНТ виконувалися за даними статей [9, 10]. Згідно з [9] силовим константам молекулярної механіки ($k_r = 651,694$ нН/нм, $k_\theta = 0,875$ нН·нм/рад², $k_\tau = 0,278$ нН·нм/рад²) відповідають такі значення параметрів структурної механіки (23): $d=0,147$ нм, $E = 5,49$ ТПа, $G=0,871$ ТПа, $A=0,0169$ м², $I = I_{zz} = I_{yy} = 0,226 \cdot 10^{-4}$ м⁴, $J = 0,453 \cdot 10^{-4}$ м⁴. СЕ–BEAM4 – лінійний, двовузловий. Геометричні параметри цього СЕ встановлюються командою APDL – Real Constant, якою задаються A , I_{zz} , I_{yy} , товщина СЕ вздовж осей Z і Y , J . Фізичні властивості СЕ, а саме ефективні модулі пружності та зсуву, задаються командою APDL – MP. Тип аналізу–Static. Геометричні параметри каркасно-просторових моделей ОБНТ різних типів, параметри їх дискретизації та результати числової оцінки модулів пружності за даними [9] наведено в табл. 1 і на рис. 3.

Відповідно до силових констант молекулярної механіки [10] ($k_r = 786$ нН/нм, $k_\theta = 0,901$ нН·нм/рад²) і коефіцієнта Пуассона $\nu = 0,0344$ значення параметрів структурної механіки становлять: $d=0,135$ нм, $E=7,754$ ТПа, $G=3,4748$ ТПа, $A=0,0144$ м², $I = I_{zz} = I_{yy} = 0,165 \cdot 10^{-4}$ м⁴, $J = 0,33 \cdot 10^{-4}$ м⁴. За СЕ обрано BEAM188, який є також лінійним і двовузловим. Геометричні параметри цього СЕ задаються в GUI Menu Path через Sections>Beam>Common Sections>User Section, або встановлюються командами APDL–SECTYPE, SECOFFSET і SECDATA. Останньою командою задаються такі величини як A , I_{zz} , I_{yy} , J , товщина СЕ вздовж осей Z і Y . Фізичні властивості СЕ, також як і в [9], задаються командою APDL – MP.

Тип аналізу–Static. Результати числової оцінки модулів пружності ОБНТ різних типів за даними [10] наведено в табл. 1, 2 і на рис. 4.

Розв'язання нелінійної задачі на базі потенціалу Morse виконувалось для таких значень силових констант молекулярної механіки [13]: $k_\theta = 1,42 \text{ нН}\cdot\text{нм}/\text{рад}^2$, $k_\phi = 0,278 \text{ нН}\cdot\text{нм}/\text{рад}^2$. За СЕ обрано BEAM189, який є нелінійним і тривузловим. Згідно з [14] для задання нелінійної поведінки СЕ використовується узагальнений поперечний переріз балочного елемента, за якого співвідношення між узагальненою деформацією та узагальненим напруженням вводяться безпосередньо. При цьому ані геометричні властивості балочного СЕ, ані механічні властивості матеріалу не вказуються явно. Під узагальненим напруженням мають на увазі осьову силу, момент вигину, крутний момент та поперечні зсувні зусилля, а під узагальненою деформацією відповідно розуміють осьову деформацію, кривизну вигину, кривизну скручування і деформацію поперечного зсуву, відповідно. На відміну від [13], у [14] наведено більш загальну форму співвідношень між узагальненим напруженням і узагальненою деформацією балочного елемента, яка для випадку ОБНТ набуває вигляду:

$$\begin{bmatrix} F \\ M \\ M \\ T \\ S \\ S \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} AE(\epsilon_r) & & & & & 0 \\ & IE(\epsilon_\theta) & & & & \\ & & IE(\epsilon_\theta) & & & \\ & & & JG(\epsilon_\tau) & & \\ & & & & AG(\epsilon_s) & \\ 0 & & & & & AG(\epsilon_s) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \epsilon_r \\ \epsilon_\theta \\ \epsilon_\theta \\ \epsilon_\tau \\ \epsilon_s \\ \epsilon_s \end{bmatrix}, \quad (25)$$

Графіки зміни осьової сили залежно від осьової деформації, моменту вигину від кривизни вигину, крутного моменту від кривизни скручування, що використовуються під час розрахунків, наведено на рис. 5. Оскільки в [13] інформація про залежність між зсувним поперечним зусиллям S і деформацією поперечного зсуву ϵ_s зовсім відсутня, то для оцінки залежності $S(\epsilon_s) = AG(\epsilon_s)\epsilon_s$ запропоновано використовувати $F(\epsilon_r) = AE(\epsilon_r)\epsilon_r$ за формулою (13) і відомі співвідношення між G і E вигляду $G = E/[2(1+\nu)]$, де $\nu = 0,0344$ [10] – коефіцієнт Пуассона.

Нелінійні співвідношення узагальнена деформація – узагальнені напруження (узагальнене поперечне січення балочного СЕ) для BEAM189 задаються в GUI Menu Path через Sections>Beam>NL Generalized, або встановлюються командами APDL – (SECTYPE, GENB), BSAX, $\epsilon_r, AE(\epsilon_r)$, BSM1, $\epsilon_\theta, IE(\epsilon_\theta)$, BSM2, $\epsilon_\theta, IE(\epsilon_\theta)$, BSTQ, $\epsilon_\tau, JG(\epsilon_\tau)$, BSS1, $\epsilon_s, AG(\epsilon_s)$, BSS2, $\epsilon_s, AG(\epsilon_s)$. Тип аналізу – Transient. Результати числової оцінки модулів пружності ОБНТ різних типів за даними [13] наведено в табл. 3 і на рис. 6–8.

Обговорення результатів

Аналіз літературних джерел з проблеми прогнозування механічних властивостей ОБНТ методами структурної механіки показав, що наявні теоретичні дані корелюються між собою і відповідають експериментальним дослідженням [2, 3, 8–13]. Однак, при цьому на прогнозовані механічні властивості ОБНТ значно впливає вибір потенціальних функцій ММ, значень силових констант, методики реалізації МСЕ, тип СЕ тощо. Наприклад, було помічено, що лінійні СЕ BEAM4 і BEAM188 за однакових геометричних параметрів і механічних властивостей дають різні результати.

Аналіз порівняння отриманих авторами цієї праці результатів досліджень модуля пружності ОБНТ з відповідними даними авторів інших праць у цілому показує задовільне узгодження як з теоретичними даними, так і експериментальними вимірюваннями (табл. 4). Розбіжність з теоретичними даними становить 0,08–5,1 %. Більшість з отриманих числових оцінок модуля пружності перебувають у діапазоні розкиду експериментальних даних, який складає 1–1,2 ТПа.

Найбільші відхилення в результатах спостерігаються для модуля пружності ОБНТ Zigzag [10] (рис. 4, табл. 4), отриманих із розв'язку лінійної задачі статичної пружності, і для ОБНТ Armchair і Zigzag [13] (рис. 6, 7 табл. 4), отриманих із розв'язку нелінійної задачі з використанням потенціалу Morse. З одного боку це може бути пов'язано з неповнотою інформації для однозначного відтворення результатів наведених у цих статтях, зокрема, відсутністю опису налаштування параметрів СЕ лінійної задачі, браку функціональних залежностей для задання узагальненого поперечного перерізу балочного СЕ нелінійної задачі тощо. З іншого боку це можуть бути явно не виявлені чинники, що стосується, наприклад, наведених у [10] завищених даних з модуля пружності ОБНТ Zigzag. Насправді, на відміну від даних [10], у статтях [8, 9, 11, 13] значення модуля пружності ОБНТ Zigzag близькі до значень ОБНТ Armchair для діаметрів більших за 1 нм, що також підтверджується даними, отриманими авторами цієї праці (рис. 3, 4).

Отримані результати дослідження та, зокрема, їх порівняння з літературними даними, дають підставу для їх подальшого застосування, наприклад, під час розроблення нових полімерних наноккомпозитів.

Таблиця 1

Оцінка модуля пружності ОБНТ за даними [9], [10]

| Тип ОБНТ | Хіральний індекс (n, m) | Діаметр d , нм | Довжина l , нм | Кількість СЕ/вузлів | Модуль пружності E , ТПа за даними [9]/[10] |
|----------|---------------------------|------------------|------------------|---------------------|---|
| Armchair | (3, 3) | 0,407 | 12,675 | 930/624 | 1,0381/1,0181 |
| | (5, 5) | 0,678 | 12,675 | 1550/1040 | 1,0377/1,0167 |
| | (8, 8) | 1,086 | 12,675 | 2480/1664 | 1,0378/1,0164 |
| | (10, 10) | 1,357 | 12,675 | 3100/2080 | 1,0379/1,0165 |
| | (12, 12) | 1,628 | 12,675 | 3720/2496 | 1,0379/1,0166 |
| | (15, 15) | 2,035 | 12,675 | 4650/3120 | 1,0381/1,0167 |
| Середнє | | | | | 1,0382/- |
| Zigzag | (5, 0) | 0,392 | 12,647 | 895/600 | 1,038±0,0002/1,0168±0,0006 |
| | (8, 0) | 0,627 | 12,647 | 1432/960 | 0,9674/0,9689 |
| | (10, 0) | 0,783 | 12,647 | 1790/1200 | 1,0098/0,9962 |
| | (15, 0) | 1,175 | 12,647 | 2685/1800 | 1,0204/1,0028 |
| | (20, 0) | 1,567 | 12,647 | 3580/2400 | 1,0312/1,0095 |
| | (25, 0) | 1,959 | 12,647 | 4475/3000 | 1,0351/1,0120 |
| Середнє | | | | | 1,0369/1,0133 |
| Chiral | (6, 2) | 0,565 | 7,961 | 802/540 | 1,0379/- |
| | (6, 10) | 1,097 | 8,546 | 1670/1124 | 1,0346/- |
| | (6, 16) | 1,543 | 7,914 | 2174/1464 | 1,0524/- |
| | (6, 23) | 2,077 | 8,277 | 3046/2050 | 1,0555/- |
| | (6, 29) | 2,540 | 8,387 | 3770/2537 | 1,0620/- |
| Середнє | | | | | 1,0644/- |
| Середнє | | | | | 1,0538±0,012/- |

Таблиця 2

Оцінка модуля пружності хіральної ОБНТ за даними [10]

| Тип ОБНТ | Хіральний індекс (n, m) | Діаметр d , нм | Довжина l , нм | Кількість СЕ/вузлів | Модуль пружності E , ТПа |
|----------|---------------------------|------------------|------------------|---------------------|----------------------------|
| Chiral | (4, 2) | 0,415 | 9,292 | 690/464 | 1,0155 |
| | (8, 4) | 0,829 | 8,164 | 1212/816 | 1,0247 |
| | (12, 6) | 1,244 | 8,164 | 1818/1224 | 1,0266 |
| | (16, 8) | 1,658 | 8,164 | 2424/1632 | 1,0276 |
| | (20, 10) | 2,073 | 8,164 | 3030/2040 | 1,0282 |
| Середнє | | | | | 1,0245±0,005 |

Таблиця 3

Оцінка модуля пружності ОБНТ за даними [13]

| Тип ОБНТ | Хіральний індекс (n, m) | Діаметр d , нм | Довжина l , нм | Кількість СЕ/вузлів | Модуль пружності E , ТПа |
|----------|---------------------------|------------------|------------------|---------------------|----------------------------|
| Armchair | (8, 8) | 1,086 | 7,261 | 1424/2384 | 1,0587 |
| | (12, 12) | 1,628 | 7,261 | 2136/3576 | 1,0587 |
| | (15, 15) | 2,035 | 7,261 | 2670/4470 | 1,0660 |
| | (25, 25) | 3,392 | 7,261 | 4450/7450 | 1,0717 |
| Середнє | | | | | 1,0638±0,006 |
| Zigzag | (10, 0) | 0,783 | 8,384 | 1190/1990 | 0,94118 |
| | (12, 0) | 0,940 | 8,384 | 1428/2388 | 0,94171 |
| | (20, 0) | 1,567 | 8,384 | 2380/3980 | 0,94270 |
| | (30, 0) | 2,350 | 8,384 | 3570/5970 | 0,94328 |
| Середнє | | | | | 0,9422±0,001 |
| Chiral | (4, 2) | 0,415 | 12,675 | 942/1574 | 0,9683 |
| | (8, 4) | 0,829 | 8,164 | 1212/2028 | 0,9729 |
| | (12, 6) | 1,244 | 8,164 | 1818/3042 | 0,9733 |
| Середнє | | | | | 0,9715±0,003 |

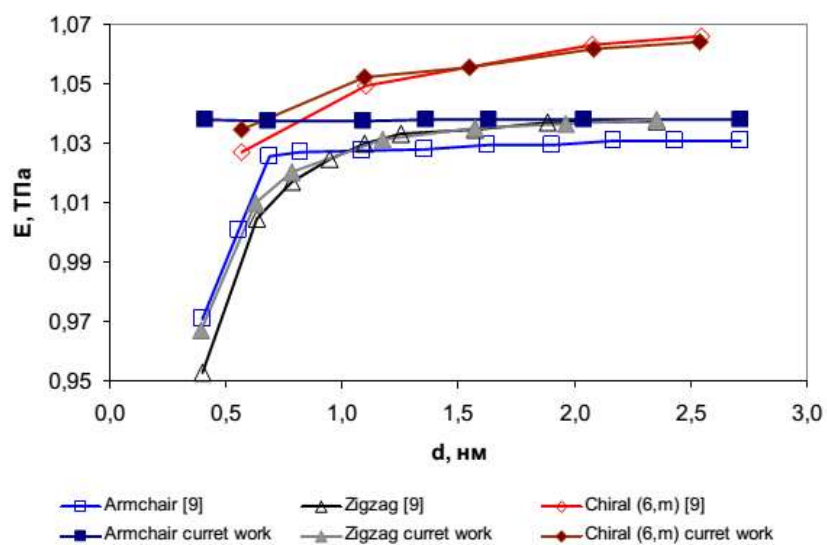


Рис. 3. Результати оцінки модуля пружності різних типів ОВНТ залежно від діаметра за даними [9]

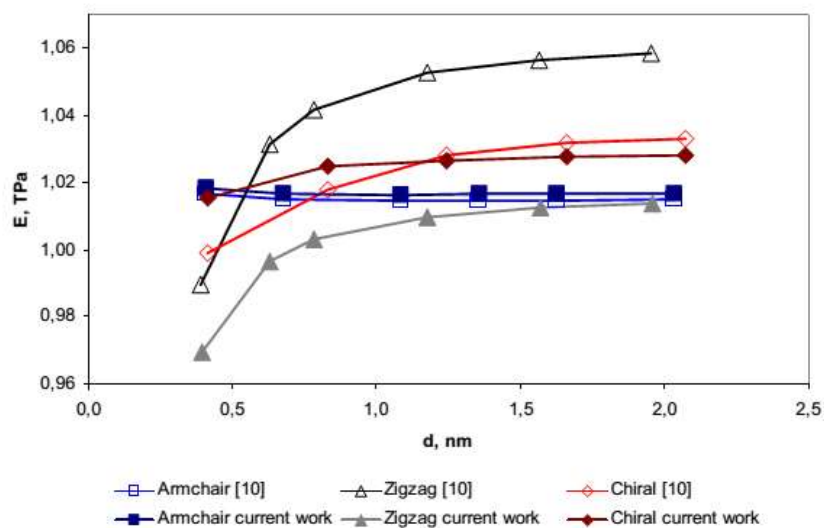


Рис. 4. Результати оцінки модуля пружності різних типів ОВНТ залежно від діаметра за даними [10]

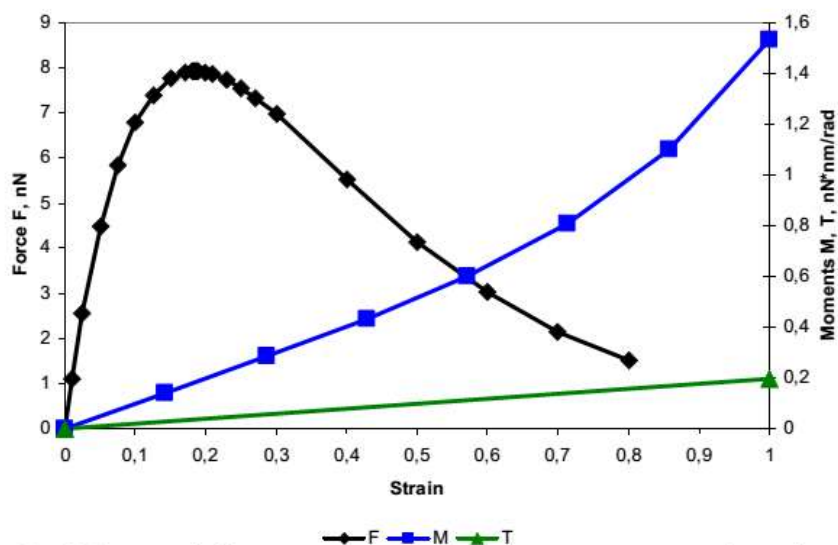


Рис. 5. Залежності між узагальненим напруженням та узагальненою деформацією:
 $F(\epsilon_r) = AE(\epsilon_r)\epsilon_r - (13)$, $M(\epsilon_\theta) = IE(\epsilon_\theta)\epsilon_\theta - (14)$, $T(\epsilon_\tau) = AG(\epsilon_\tau)\epsilon_\tau - (15)$

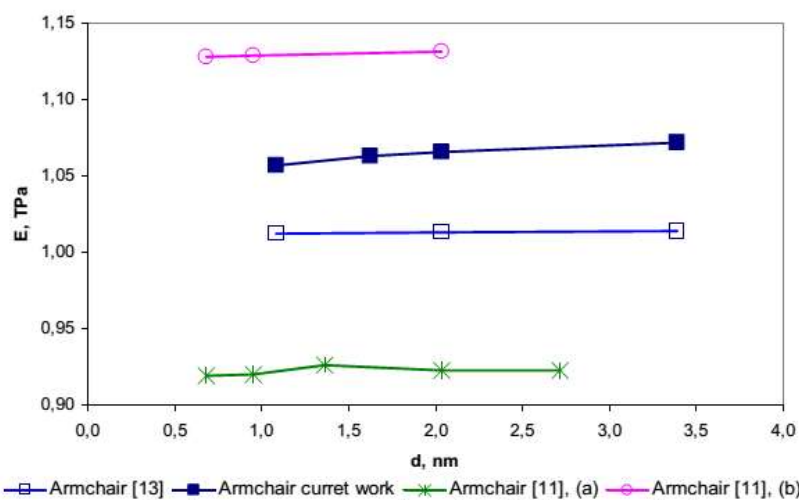


Рис. 6. Результати числової оцінки модуля пружності armchair ОВНТ залежно від діаметра за даними [13]:
 $a - k_\theta = 1,42 \text{ нН}\cdot\text{нм}/\text{рад}^2$, $b - k_\theta = 0,9 \text{ нН}\cdot\text{нм}/\text{рад}^2$

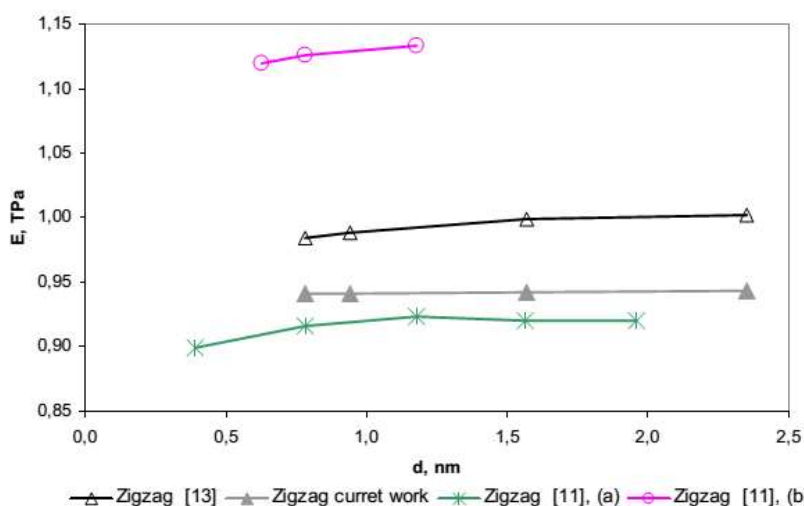


Рис. 7. Результати числової оцінки модуля пружності zigzag ОВНТ залежно від діаметра за даними [13]:
 $a - k_\theta = 1,42 \text{ нН}\cdot\text{нм}/\text{рад}^2$, $b - k_\theta = 0,9 \text{ нН}\cdot\text{нм}/\text{рад}^2$

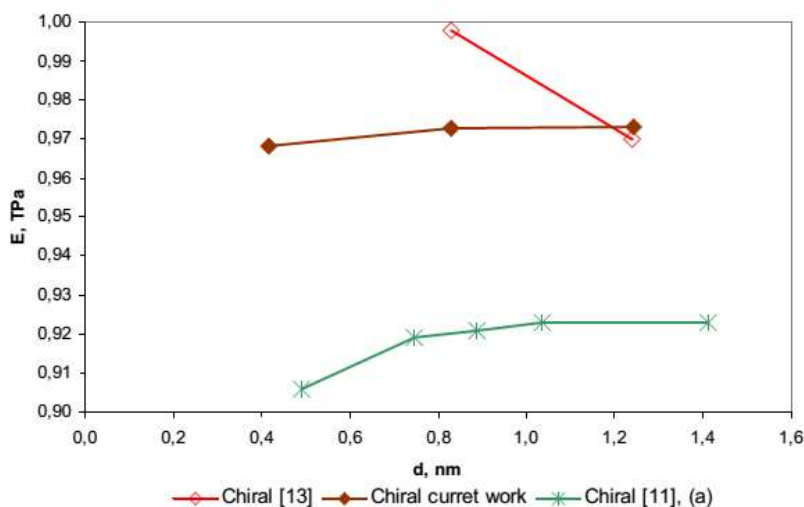


Рис. 8. Результати числової оцінки модуля пружності chiral ОВНТ залежно від діаметра за даними [13]:
 $a - k_\theta = 1,42 \text{ нН}\cdot\text{нм}/\text{рад}^2$

Таблиця 4

Порівняння середніх значень модуля пружності ОБНТ, отриманих різними дослідниками

| Дослідник | Методика – СЕ | Потенціальна функція | Тип ОБНТ | Модуль пружності E , ТПа |
|---------------------|---------------|----------------------|----------|-----------------------------|
| Поточна робота/[9] | СМ – BEAM4 | Силкові константи ММ | Armchair | 1,038±0,0002/1,0211±0,019 |
| | | | Zigzag | 1,0198±0,025/1,0190±0,020 |
| | | | Chiral | 1,0538±0,012/1,0515±0,018 |
| Поточна робота/[10] | СМ – BEAM188 | Силкові константи ММ | Armchair | 1,0168±0,0006/1,0152±0,0008 |
| | | | Zigzag | 1,0005±0,017/1,0383±0,026 |
| | | | Chiral | 1,0245±0,005/1,0219±0,0142 |
| Поточна робота/[13] | СМ – BEAM189 | Потенціал Morse | Armchair | 1,0638±0,006/1,0145±0,0001 |
| | | | Zigzag | 0,9422±0,001/0,9932±0,001 |
| | | | Chiral | 0,9715±0,003/0,984±0,0005 |
| [2] | Експеримент | – | – | 1,002 |
| [3] | Експеримент | – | – | 1,2 |

Висновки

Результати аналізу проведених досліджень дають змогу зробити такі висновки.

1. Розроблено програмні коди для побудови просторово-каркасних моделей ОБНТ різної хіральності з використанням вільно відкритого програмного забезпечення Gmsh.
2. Розглянуто формулювання лінійних і нелінійних співвідношень для визначення параметрів структурної механіки на основі енергетичних потенціалів та силових коефіцієнтів молекулярної механіки. Формулювання нелінійної задачі дістали певного уточнення в частині визначення співвідношень узагальнена деформація – узагальнені напруження.
3. Розроблено числові моделі для дослідження модуля пружності ОБНТ різної хіральності та діаметра, що представляють собою макроси на мові програмування APDL ANSYS Mechanical APDL.
4. Результати порівняння отриманих результатів з механічних властивостей ОБНТ показали задовільне узгодження з теоретичними та експериментальними даними: розбіжність з відомими теоретичними оцінками становить 0,08–5,1 %; діапазон розкиду експериментальних даних 1–1,2 ТПа охоплює більшість з отриманих теоретичних результатів.
5. Верифіковані числові методики для визначення модуля пружності ОБНТ, що базуються на МСЕ та зв'язку між параметрами молекулярної і структурної механіки, у подальшому планується застосовувати для розроблення нових полімерних нанокомпозитів.

Об определении модуля упругости однослойных углеродных нанотрубок методами структурной механики

А.Я. Карвацкий, И.О. Микулёнок, Т.В. Лазарев, Е.Н. Короленко

Аннотация. Целью статьи является обработка и проверка числовых методик определения модуля упругости однослойных углеродных нанотрубок с использованием метода конечных элементов, а также связи между параметрами молекулярной и структурной механики.

Исследования проводились для нанотрубок различных типов пространственно-каркасных моделей, а именно типа "кресло" (armchair), типа "зигзаг" (zigzag) и типа "хиральная" (chiral). Для построения моделей нанотрубок указанных типов разработаны программные коды с использованием свободно открытого программного обеспечения Gmsh.

Рассмотрены формулировки линейных и нелинейных соотношений для определения параметров структурной механики на основе энергетических потенциалов и силовых коэффициентов молекулярной механики. Формулировка нелинейной задачи получила определённое уточнение в части определения соотношений "обобщённая деформация – обобщённые напряжения".

Разработаны численные модели для исследования модуля упругости нанотрубок различного типоразмера (хиральности и диаметра), представляющие собой макросы на языке программирования APDL ANSYS Mechanical APDL. Результаты сравнения полученных результатов показали удовлетворительное согласование с теоретическими и экспериментальными данными: расхождение с известными теоретическими оценками составляет 0,08–5,1 %.

Предложенные верифицированные численные методики для определения модуля упругости нанотрубок в дальнейшем планируется использовать для разработки новых полимерных нанокомпозитов.

Ключевые слова: модуль упругости, однослойные углеродные нанотрубки, молекулярная механика, структурная механика, числовое моделирование.

About definition of the elasticity module of single-walled carbon nanotubes by methods of structural mechanics

A.Ya. Karvatskii, I.O. Mikulionok, T.V. Lazarev, K.M. Korolenko

Abstract. The purpose of article is working off and check of numerical techniques of definition of the elasticity module of single-walled carbon nanotubes with use of a method of final elements, and also ties between parameters of molecular and structural mechanics.

Researches were conducted for nanotubes of various types of spatial and frame models, namely the armchair type, the zigzag type and the chiral type. Program codes with use of freely open software of Gmsh are developed for design of models of nanotubes of these types.

Formulations of linear and nonlinear ratios for determination of parameters of structural mechanics on the basis of energy potentials and power coefficients of molecular mechanics are considered. The formulation of a nonlinear problem received a certain specification regarding definition of ratios "the generalized deformation – the generalized tension".

The numerical models for research of the elasticity module of nanotubes of various dimension-types (chirality and diameter) representing macroes in the APDL ANSYS Mechanical APDL programming language are developed. Results of comparison of the received results showed satisfactory coordination with theoretical and experimental data: the divergence with the known theoretical estimates makes 0.08–5.1 %.

The offered verified numerical techniques for definition of the elasticity module of nanotubes are planned to be used further for development of new polymeric nanocomposites.

Keywords: elasticity module, single-walled carbon nanotubes, molecular mechanics, structural mechanics, numerical modeling.

References

1. Iijima, S. (1991), "Helical microtubules of graphitic carbon", *Nature, London*, no. 354, pp. 56-58. <https://doi.org/10.1038/354056a0>
2. Lau, K.-T. and Hui, D. (2002), "The revolutionary creation of new advanced materials - carbon nanotube composites", *Composites Part B: Engineering*, vol. 33, pp. 263-277.
3. Yu, M.-F., Lourie, O., and dr. (2000), "Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load," *Science*, vol. 287, no. 5453, pp. 637-640. <https://doi.org/10.1126/science.287.5453.637>
4. Tomblor, T. W., Zhou, C. and dr. (2000), "Reversible electromechanical characteristics of carbon nanotubes under local-probe manipulation," *Nature*, vol. 405, no. 6788, pp. 769-772. <https://doi.org/10.1038/35015519>
5. Bian, L. and Zhao, H. (2015), "Elastic properties of a single-walled carbon nanotube under a thermal environment," *Composite Structures*, vol. 121, pp. 337-343. <https://dx.doi.org/10.1016/j.compstruct.2014.11.032>
6. Wenxing, B., Changchun, Z. and Wanzhao, C. (2004), "Simulation of Young's modulus of single-walled carbon nanotubes by molecular dynamics," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 352, No. 1-4, pp. 156-163. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2004.07.005>
7. Lier, G.V., Alsenoy, C.V., Doren, V.V. and Geerlings, P. (2000), "Ab initio study of the elastic properties of single-walled carbon nanotubes and grapheme", *Chemical Physics Letters*, vol. 326(1-2), pp. 181-185. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(00\)00764-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(00)00764-8)
8. Li, C. and Chou, T.-W. (2003), "A structural mechanics approach for the analysis of carbon nanotubes", *International Journal of Solids and Structures*, vol. 40, pp. 2487-2499. [https://doi.org/10.1016/S0020-7683\(03\)00056-8](https://doi.org/10.1016/S0020-7683(03)00056-8)
9. Tserpes, K.I. and Papanikos, P. (2005). "Finite element modeling of single-walled carbon nanotubes", *Composites: Part B*, vol. 36, pp. 468-477. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2004.10.003>
10. Lu, X. and Hu, Z. (2012), "Mechanical property evaluation of single-walled carbon nanotubes by finite element modeling" *Composites: Part B, Engineering*, vol. 43, no. 4, pp. 1902-1913. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.02.002>
11. Meo, M. and Rossi, M. (2006), "Prediction of Young's modulus of single wall carbon nanotubes by molecular-mechanics based finite element modeling", *Composites Science and Technology*, vol. 66, pp. 1597-1605. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2005.11.015>
12. Rossi, M. and Meo, M. (2009), "On the estimation of mechanical properties of single-walled carbon nanotubes by using a molecular-mechanics based FE approach," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 69, no. 9, pp. 1394-1398. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2008.09.010>
13. Esbati, A.H. and Irani, S. (2017), "Failure analysis of carbon nanotubes with a Stone-Wales defect using nonlinear finiteelement methods", *Mechanics of Composite Materials*, vol. 53, no. 5, pp. 631-644. <https://doi.org/10.1007/s11029-017-9692-6>
14. Thompson, M. and Thompson, J. (2017), *ANSYS Mechanical APDL for Finite Element Analysis*, 1st edn., Butterworth-Heinemann, Oxford, UK.
15. Belytschko, T., Xiao, S.P., Schatz, G.C. and Ruoff, R.S. (2002), "Atomistic simulations of nanotube fracture", *Phys. Rev. B*, vol. 65, pp. 235430-1-8. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.235430>
16. Chang, T. and Gao, H. (2003), "Size dependent elastic properties of a single-walled carbon nanotube via a molecular mechanics model", *J. Mech. Phys. Solids*, vol. 51, pp. 1059-1074. [https://doi.org/10.1016/S0022-5096\(03\)00006-1](https://doi.org/10.1016/S0022-5096(03)00006-1)
17. Koloczec, J., Young-Kyun, K. and Burian, A. (2001), "Characterization of spatial correlations in carbon nanotubes-modelling studies" *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 328, no. 1-2, pp. 222-225. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01298-1](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01298-1)
18. Gmsh. A three-dimensional finite element mesh generator with built-in pre- and post-processing facilities. URL:<http://geuz.org/gmsh/> (Last access: 10.12.2018)

Розроблено методику визначення ефективних теплофізичних властивостей сипких матеріалів різного гранулометричного та матеріального складу, що базується на поєднанні дискретного і континуального уявлень про середовище. Сформульовано задачу механотермічного стану циліндричного шару сипкого матеріалу для визначення його ефективних теплофізичних властивостей. На базі дискретно-континуальних уявлень про сипке середовище запропоновано підхід та розроблено методику розв'язання поставленої задачі. Розроблено алгоритм визначення ефективних значень теплофізичних властивостей сипких матеріалів. Числову реалізацію розробленої методики виконано з використанням вільно відкритого програмного забезпечення (LIGGGHTS, ParaView). Пропонована методика дає змогу визначити ефективні значення теплофізичних властивостей сипкого матеріалу (насиченої густини, ефективного коефіцієнта теплопровідності та ефективного значення ізобарної масової теплоємності) довільного матеріального й гранулометричного складу. У цьому разі потрібне проведення мінімального обсягу складних і витратних експериментальних досліджень з наступним числовим моделюванням процесу механотермічного стану досліджуваного сипкого матеріалу. При цьому істинні фізичні властивості можна брати з довідників. На прикладі модельного матеріалу визначено ефективні теплофізичні властивості сипких матеріалів за різного гранулометричного складу та проведено верифікацію розробленої методики. Встановлено, що дані розрахунків ефективної теплопровідності за розробленою методикою відрізняються від даних, отриманих за осередненими теоретичними залежностями, в межах 0,8–9,0 %. Результати дослідження є корисними для числового аналізу в континуальному наближенні теплових режимів процесів та обладнання, де застосовуються сипкі матеріали.

Ключові слова: сипкий матеріал, дискретна і континуальна моделі, ефективні теплофізичні властивості, матеріальний і гранулометричний склад

UDC 538.95:004.942-026.5-026.65-026.766

DOI: 10.15587/1729-4061.2019.164791

DETERMINING EFFICIENT VALUES FOR THE THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF BULK MATERIALS

A. Karvatskii

Doctor of Technical Sciences, Professor*

E-mail: anton@rst.kpi.ua

Ye. Panov

Doctor of Technical Sciences, Professor*

E-mail: panov@rst.kpi.ua

G. Vasylenko

PhD, Associate Professor*

E-mail: w@rst.kpi.ua

V. Vytvytskyi

Postgraduate Student*

E-mail: vytvytskyi.v@gmail.com

K. Korolenko*

E-mail: korolenko_e@ukr.net

*Department of Chemical, Polymeric and Silicate Mechanical Engineering

National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute"

Peremohy ave., 37, Kyiv, Ukraine, 03056

1. Introduction

Bulk materials, specifically grainy and granulated, have become common in many industries, particularly in the chemical, metallurgical, thermal power, construction, food, electronic.

These materials are used as fuel, raw materials, semi-finished goods, and finished products. Owing to the wide range of unique properties, such materials are applied to create composite materials for different purposes [1, 2]. In this case, bulk materials in technological and auxiliary equipment, especially during transportation and processing, are involved in various processes: mechanical, hydromechanical, thermal, mass transfer, chemical, as well as their combinations.

Development of the effective processes to process bulk materials, as well as to treat them, implies the necessity of data or methods for determining certain properties of these materials, one of the most essential among them are the thermal-physical properties. These properties are of special importance when designing equipment for obtaining and processing of bulk materials, as well as their transportation, dispensing, etc. This is critically important for determining energy-efficient parameters for equipment and its operation modes [3].

The thermal-physical properties of materials primarily include density, thermal conductivity, heat capacity and temperature conductivity. However, given that for many substances the true thermal-physical properties are known [4], for bulk materials it is typically necessary to calculate appropriate effective properties [3]. In a general case, the specified properties depend on the qualitative and quantitative composition of a material. In addition, these properties depend on the nature of interaction between components, and it is very difficult or even impossible to fully take them into consideration in the analytical determination of their values [5, 6].

Therefore, it is a relevant task to develop new methods for predicting effective thermal-physical properties for bulk materials of various material and granulometric composition in order to minimize volumes of complex and expensive experimental studies.

2. Literature review and problem statement

Determining effective values for the thermal-physical properties of bulk materials, in contrast to values for opti-

cal, electric, magnetic, or chemical properties [3, 5, 9], has not been much addressed by research. In this case, studies in recent years have mainly dealt with bulk nanomaterials whose properties differ significantly from traditional bulk materials with macroscopic particles [10, 11].

To determine the effective values of the thermal-physical properties of bulk materials, both experimental [12] and theoretical methods [3, 5, 6] are applied, which are based on analytical dependences and solving inverse problems [13].

Specifically, paper [12] describes experimental installations for examining an effective coefficient of thermal conductivity and specific electric resistance of granulated carbon-containing materials the size of up to 15 mm in the temperature range to 1,300 K. The paper reports results of experimental study into temperature dependences of the coefficient of thermal conductivity and specific electric resistance of granulated carbon materials of varying fractional and structural composition. The authors estimated error of the experimental research, which, for the coefficient of thermal conductivity, does not exceed 12 %, and for the specific electrical resistance, 15 %. The paper also provides an example of applying the results from measurements of the properties of physical quantities for a numerical analysis of the thermal-electric condition of graphite furnaces in order to improve their energy efficiency. The disadvantage of the approach is the need to perform additional experimental research if there is a change in the fractional and structural composition of bulk material.

Article [13] considered a procedure to solve numerically the inverse coefficient problem on thermal conductivity, which makes it possible to restore the effective thermal-physical properties at the same time. The authors developed a programming code to solve the inverse coefficient problem on thermal conductivity for determining the coefficient of thermal conductivity and mass isobaric heat capacity of bulk carbon materials. In this case, they employed experimental data from a quasi-stationary method of cylindrical sphere or coaxial cylinders. Even though this approach makes it possible to define the heat capacity additionally, it requires a significant volume of experimental research into bulk material.

Thus, the unresolved issues related to determining the thermal-physical properties of bulk materials include the minimization of volumes of experimental research that is known to require significant resources.

At the same time, theoretical methods that are based on analytical dependences [3, 5, 6] have significant limitations. These methods are used mainly for monodisperse materials and do not take into consideration contact effects between the particles of a bulk material.

A variant that could overcome these difficulties is an alternative approach based on mathematical modeling of the mechanical-thermal behavior of bulk materials in discrete continual approximation. This should significantly accelerate and reduce the cost of obtaining relevant results.

Therefore, a promising field of research includes:

- development of an algorithm for determining effective values for thermal properties, which would not require complex and expensive experimental research;
- development of appropriate numerical models and their validation.

3. The aim and objectives of the study

The aim of this study is to devise a procedure for determining effective values for the thermal properties of bulk materials based on discrete-continuum representations of bulk environment using the true physical properties. This would make it possible to apply continual models for numerical simulation of thermal modes of processes and equipment where bulk materials are involved.

To accomplish the aim, the following tasks have been set:

- to state the problem on determining effective thermal-physical properties of bulk materials;
- to devise a procedure and an algorithm for determining effective values of the thermal-physical properties of bulk materials;
- to determine effective thermal-physical properties of bulk materials for different granulometric composition using an example of model material;
- to verify the procedure.

4. Methods to study the thermal-physical properties of bulk materials

Underlying the procedure for determining effective thermal-physical properties of bulk materials is the numeric solution to such a problem. Let there be a cylindrical volume of diameter d and height 2δ , which is first filled with particles of a bulk material to the state of mechanical equilibrium. At the beginning of the process of equalizing the temperature in the cylinder, its lower part $(0; -\delta)$ is exposed to temperature T_{cold} , and the upper $-(0; +\delta) - T_{hot}(T_{hot} > T_{cold})$ (Fig. 1, *a*). Next, there is an adiabatic process of equalizing the temperature for the height of the cylinder. As a result, we obtain the equilibrium temperature T_m and time τ_{est} , over which this temperature was established (Fig. 1, *b*).

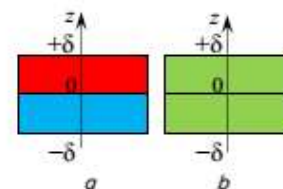


Fig. 1. Diagram of heat transfer between granules in a layer of bulk material: *a* – at the beginning of the process; *b* – balanced state

In this case, it is believed that the bulk material particles have spherical shape, and their physical properties are considered to be isotropic.

At the first stage of calculations, we simulate the mechanical process of filling a cylindrical layer (Fig. 1) with the particles of a bulk material of different granulometric composition under the action of gravitational forces to the state of mechanical equilibrium. The specified procedure is performed by solving a system of discrete equations based on a discrete element method (DEM) in the form [14–19]:

$$\begin{cases} m_i \frac{dv_i}{dt} = m_i b + \sum_{j=1}^k F_{ij}; \\ I_i \frac{d\omega_i}{dt} = \sum_{j=1}^k (T_{ij} + M_{ij}), \end{cases} \quad (1)$$

where m_i is the mass of the i -th particle, kg; τ is the time, s; i is the index of a particle relative to which the system of equations (1) is considered; v_i is the vector of linear velocity of the center of mass of the particle, m/s; I_i is the moment of inertia, kg·m²; ω_i is the vector of angular velocity, rad/s; \mathbf{b} is the vector of mass strength, N/kg; \mathbf{F}_{ij} is the vector of the external force acting on particle i through a contact with particle j , N; j is the index of the particle that interacts with particle i ; k is the number of particles that are in contact with particle i ; \mathbf{T}_{ij} is the external torque associated with the contact interaction between particles i and j , N·m; \mathbf{M}_{ij} is the momentum of rolling resistance, N·m.

Calculations that are based on the system of equations (1) are carried out using the known values for mechanical properties of granules in a bulk material: E , ν , μ_s , μ_r , ρ .

Next, we calculate heat transfer in the cylinder filled with a bulk material with known true values for the thermal-physical properties of granules: c_p , λ , ρ . A discrete equation of heat transfer for a bulk environment, consisting of individual particles, takes the form [20]

$$m_{pi} c_{pi} \frac{dT_{pi}}{d\tau} = \sum_{\text{contacts } i-j} \dot{Q}_{pi-pj}, \quad (2)$$

where m_{pi} is the mass of the i -th particle, kg; c_{pi} is the heat capacity of the i -th particle, J/(kg·K); T_{pi} is the absolute temperature of the i -th particle, K; $\dot{Q}_{pi-pj} = h_{ci-j} \Delta T_{pi-pj}$ is the amount of heat that is transmitted through contacts between particles i and j , J/s(W);

$$h_{ci-j} = \frac{4\lambda_{pi}\lambda_{pj}}{\lambda_{pi} + \lambda_{pj}} \sqrt{A_{\text{contact } i-j}}$$

is the coefficient of heat transfer between particles through their contacts, W/K; λ_{pi} is the coefficient of heat conductivity of the i -th particle, W/(m·K); $A_{\text{contact } i-j}$ is the area of contact between particles i and j , m².

Magnitude $\frac{\sum_{\text{contacts } i-j} \dot{Q}_{pi-pj}}{V_{pi}}$ (W/m³) is the divergence of density of heat flow of the i -th particle, where V_{pi} is the volume of the i -th particle, m³. Therefore, to determine the power of the heat flow of the bulk material particles, for example, at the top of the cylinder (Fig. 1), one can use a simple summation

$$N = \sum_{i=1}^K \left(\sum_{\text{contacts } i-j} \dot{Q}_{pi-pj} \right), \quad (3)$$

where K is the number of particles in a bulk material.

The calculation of effective values a , λ , c_p employs the analytical solution to the non-stationary equation of thermal conductivity for a half of the unlimited plate under the boundary conditions of first order and the adiabatic condition in the middle of the plate in continual approximation.

A one-dimensional equation of the linear nonstationary thermal conductivity of solid medium takes the form

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = a \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}, \quad (4)$$

where T is the absolute temperature, K; τ is the time, s; $a = \frac{\lambda}{c_p \rho}$ is the temperature conductivity, m²/s; λ is the coefficient of thermal conductivity, W/(m·K); c_p is the mass

isobaric heat capacity, J/(kg·K); ρ is the density, kg/m³; z is the longitudinal coordinate, m.

Initial conditions for (4):

$$T(z)|_{\tau=0} = T_0, \quad (5)$$

where $T_0 = T_{\text{hot}}$ is the initial temperature, K.

Boundary conditions (4) for $\tau > 0$:

$$\left. \frac{dT}{dz} \right|_{z=\delta} = 0, \quad (6)$$

$$T|_{z=0} = T_c, \quad (7)$$

where T_c is the temperature of the wall (or balanced temperature T_m), K.

An analytical solution by Fourier (4) to (7) by Lykov [21] for determining a temperature distribution takes the form

$$T(z, \tau) = T_c + (T_0 - T_c) \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{2}{\mu_n} \cos\left(\mu_n \frac{z}{\delta}\right) \exp(\mu_n^2 \text{Fo}), \quad (8)$$

where

$$\mu_n = (2n-1) \frac{\pi}{2};$$

δ is half the height of the cylinder, m;

$$\text{Fo} = \frac{a\tau}{\delta^2}$$

is the Fourier number.

By differentiating (8), one can obtain a distribution of the temperature gradient in the half-plate

$$\frac{dT(z, \tau)}{dz} = (T_0 - T_c) \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \frac{2}{\delta} \sin\left(\mu_n \frac{z}{\delta}\right) \exp(\mu_n^2 \text{Fo}). \quad (9)$$

Hence the distribution of density of heat flow is found from formula

$$q(z, \tau) = -\lambda \frac{dT(z, \tau)}{dz}. \quad (10)$$

The considered procedure for determining effective thermal-physical properties of bulk materials (1) to (10) does not imply consideration of heat exchange through convection and radiation.

5. The algorithm for determining effective values of the thermal-physical properties of bulk materials

An algorithm for solving the stated problem can include the following:

1) Solve a system of equations (1) and model the mechanical process of filling a cylindrical layer (Fig. 1) with the particles of a bulk material of different granulometric composition to the state of mechanical equilibrium under condition of the same temperature. Determine the bulk density of a bulk material layer from formula

$$\rho_{bulk} = \frac{\sum_{m=1}^M \rho_m N_m V_m}{2\delta A}, \quad (11)$$

where ρ_m is the true density of granules, kg/m³; A is the area of base of the cylinder, m²; 2δ is the height of the cylinder, m; M is the number of dimensions of particles in the granulometric composition of a bulk material; N_m is the number of particles of the m -th size, m³; $V_m = \frac{4}{3}\pi r_m^3$ is the volume of particles of the m -th size, m³; r_m is the radius of particles of the m -th size, m.

Formula (11) implies its application for both the mono- and polydisperse layer (for the same or different diameters of particles). Regarding the fractional composition of the examined model mixtures, its structure is given below in the text (Fig. 3, 5, 6).

2) Assign to the top half of the cylinder (Fig. 1a) temperature T_{hot} , to the bottom – T_{cold} . Solve a nonstationary problem on thermal conductivity (2) and model the adiabatic process of equalizing the temperature in the cylindrical layer of a bulk material and plot diagrams of change in the temperature of particles (a discrete environment) depending on the z coordinate and time $T^D(z, \tau)$, $\tau < \tau_{est}$. Determine the power of heat flow of the bulk material particles in the upper and lower parts of the cylindrical layer of a bulk material from formula (3) for time $\tau < \tau_{est}$.

3) Derive the effective value for a temperature conductivity coefficient a_{eff} of continual environment by building the plot $T(z, \tau)$ (approximating function, equivalent to $T^D(z, \tau)$, according to formula (8), using the condition $\max_{[0;+\delta]} R^2$. Here

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (T_i^D - T_i)^2}{\sum_{i=1}^N (T_i^D - \bar{T}^D)^2}$$

is the coefficient of determination; N is the number of particles over interval $[0; +\delta]$; T_i^D is the temperature of particles in a bulk material over interval $[0; +\delta]$, determined based on the solution to discrete equation (2), K; T_i is the continual field temperature over interval $[0; +\delta]$, obtained from (8), K;

$$\bar{T}^D = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N T_i^D$$

is the arithmetic mean, K.

Determine the temperature gradient $\text{grad}T|_{z=0+}$ from formula (9).

4) Determine for time $\tau < \tau_{est}$: density of the heat flow from formula

$$q(0, \tau) = \frac{N(\tau)}{A}, \quad (12)$$

where $N(\tau)$ is the power of heat flow of the bulk material particles in the upper

half of a cylindrical layer (Fig. 1), determined from formula (3), W; $A = \pi R^2$ is the area of base of the cylinder, m²; – effective coefficient of thermal conductivity (10)

$$\lambda_{eff} = - \frac{q(0, \tau)}{\text{grad}T|_{z=0+}}; \quad (13)$$

– effective value for the isobaric mass heat capacity

$$c_{p, eff} = \frac{\lambda_{eff}}{a_{eff} \rho_{bulk}}. \quad (14)$$

The described algorithm (11) to (14) for determining effective values for the thermal-physical properties of bulk materials is appropriate to implement using DEM.

6. Results of numerical study into determining the effective thermal-physical properties of bulk materials. Verification of the procedure

Determining effective values for the thermal-physical properties of bulk materials employs the open source programming code LIGGGHTS [22], built on DEM [14–20]. In this case, to simplify the mathematical notation of the statics and dynamics of a bulk medium, granules are accepted to be spherical particles with their corresponding equivalent diameters according to the granulometric composition.

Determining effective values for the thermal-physical properties of a bulk material was performed using an example of model material of different granulometric composition.

The estimation values for true physical properties of the model material are as follows:

- modulus of elasticity $E=5.0$ MPa;
- Poisson's ratio $\nu=0.45$;
- coefficient of restitution $e=0.7$;
- coefficient of slipping friction $\mu_s=0.05$;
- coefficient of rolling friction $\mu_r=0.0$;
- density $\rho=2,000$ kg/m³;
- coefficient of thermal conductivity $\lambda=5$ W/(m·K);
- mass isobaric heat capacity $c_p=500$ J/(kg·K).

Results from numerical studies into mechanical-thermal state of the cylindrical layer of a bulk environment based on the discrete and continual models are shown in Fig. 2–6. To visualize the dynamics of physical fields in the course of the adiabatic equalizing of temperature in the layer of a bulk material (Fig. 2, 3), we used files in the standard *.vtk and the free open source graphic package for interactive visualization ParaView [23].

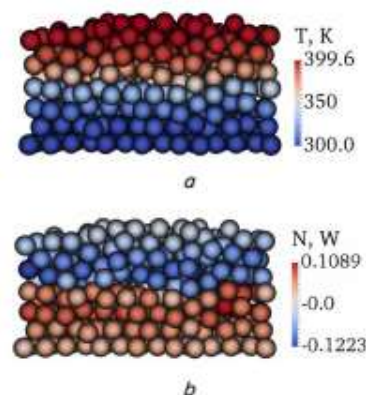


Fig. 2. Results of numerical simulation of heat transfer between particles of a bulk material in the course of the adiabatic equalizing of temperature under condition $\tau=40$ s; $d=8$ mm (100 %): a – temperature, K; b – power of heat flow

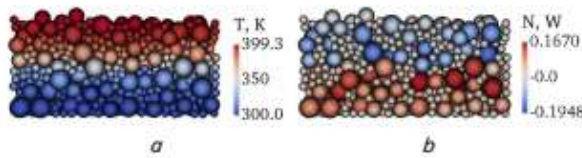


Fig. 3. Results of numerical simulation of heat transfer between particles of a bulk material in the course of the adiabatic equalizing of temperature under condition $\tau=40$ s; $d=4$ mm (30 %), $d=8$ mm (40 %), $d=10$ mm (30 %): *a* – temperature, K; *b* – power of heat flow

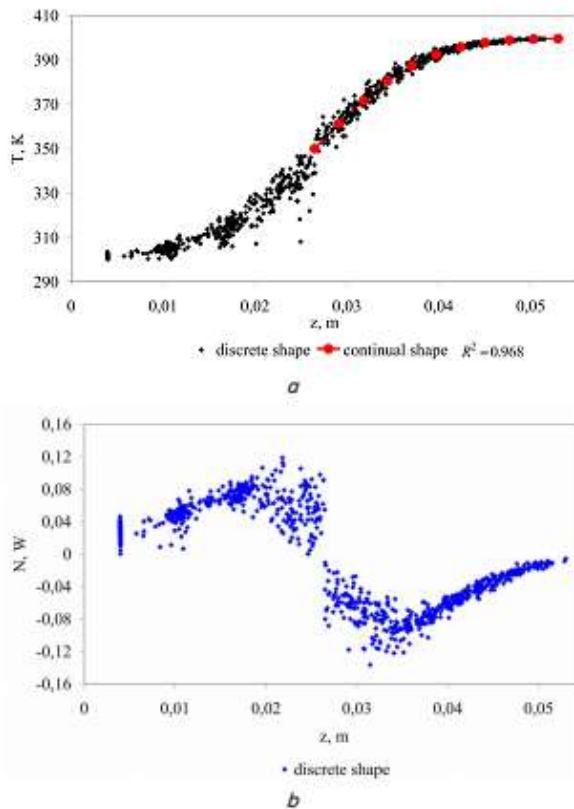


Fig. 4. Results of calculation of heat transfer between particles of a bulk material in the course of the adiabatic equalizing of temperature ($\tau=40$ s); for granulometric composition $d=8$ mm (100 %): *a* – temperature field (discrete and continual shapes); *b* – power of heat flow of particles (discrete shape)

To verify the proposed procedure, we applied formulae for determining effective values for the mixtures conductivity ratios by Zamotrinska [24] and Dulnev [25]

$$\lambda_{eff} = \lambda \left(1 - \frac{1-\alpha}{1/(1-v) - \alpha/3} \right), \quad (15)$$

$$\lambda_{eff} = \lambda \left(C^2 + v(1-C)^2 + \frac{2vC(1-C)}{vC+1-C} \right), \quad (16)$$

where $v = \lambda_{air} / \lambda$; λ_{air} is the coefficient of air thermal conductivity, W/(m·K); λ is the true coefficient of thermal conductivity of a bulk material, W/(m·K); α is the volumetric share

of air in a bulk material; β is the volumetric share of particles in a bulk material; C is the parameter for a bulk material that is determined from equation $2C^3 - 3C^2 + 1 - \beta$.

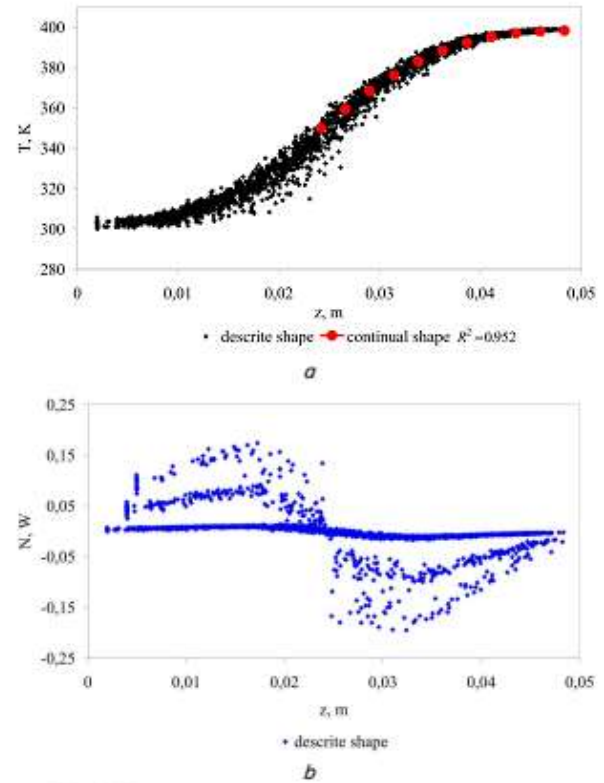


Fig. 5. Results of calculation of heat transfer between particles of a bulk material in the course of the adiabatic equalizing of temperature ($\tau=40$ s) for the polydisperse granulometric composition $d=4$ mm (30 %), $d=8$ mm (40 %), $d=10$ mm (30 %): *a* – temperature field (discrete and continual shapes); *b* – power of heat flow of particles (discrete shape)

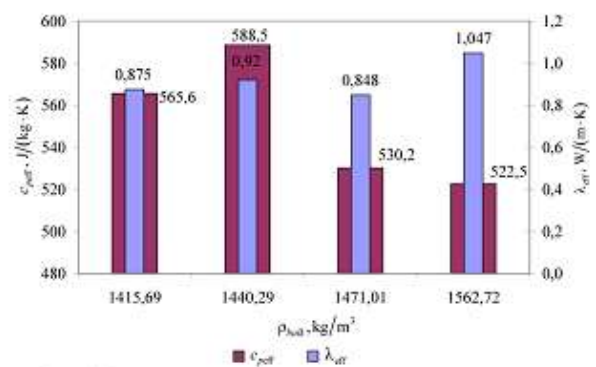


Fig. 6. Results from calculating effective values for the thermal-physical properties of a bulk material depending on granulometric composition: $d=8$ mm (100 %) – $\rho_{bulk}=1,415.69$ kg/m³; $d=10$ mm (100 %) – $\rho_{bulk}=1,440.29$ kg/m³; $d=6$ mm (100 %) – $\rho_{bulk}=1,471.01$ kg/m³; $d=4$ mm (30 %), $d=8$ mm (40 %), $d=10$ mm (30 %) – $\rho_{bulk}=1,562.72$ kg/m³

Results of comparison are given in Table 1 and shown in Fig. 7.

Table 1

Comparison of results from calculating effective values for the coefficient of thermal conductivity of a bulk material

| Calculation technique | $d=6$ mm, $\beta=0.736$ | $d=8$ mm, $\beta=0.708$ | $d=10$ mm, $\beta=0.722$ | $d=4$ mm (30 %), $d=8$ mm (40 %), $d=10$ mm (30 %), $\beta=0.781$ |
|---|----------------------------|----------------------------|-----------------------------|--|
| λ_{eff} (W/(m·K)), procedure (1) to (14) | 0.848 | 0.878 | 0.921 | 1.047 |
| $\lambda_{\text{eff}}^{(15)} / \delta \lambda$ (W/(m·K))/%), formula (15) | 0.989/16.72 | 1.101/25.45 | 1.045/13.46 | 0.811/22.54 |
| $\lambda_{\text{eff}}^{(16)} / \delta \lambda$ (W/(m·K))/%), formula (16) | 0.597/29.54 | 0.668/23.86 | 0.632/31.33 | 0.485/53.64 |
| $\lambda_{\text{eff}}^m / \delta \lambda$ (W/(m·K))/%), mean from formulae (15), (16) | 0.793/6.49 | 0.885/0.79 | 0.838/9.01 | 0.648/38.11 |

Note: $\delta \lambda = \frac{\lambda_{\text{eff}} - \lambda_{\text{eff}}^{(15)}}{\lambda_{\text{eff}}} 100$, $\lambda_{\text{eff}}^m = \frac{\lambda_{\text{eff}}^{(15)} + \lambda_{\text{eff}}^{(16)}}{2}$

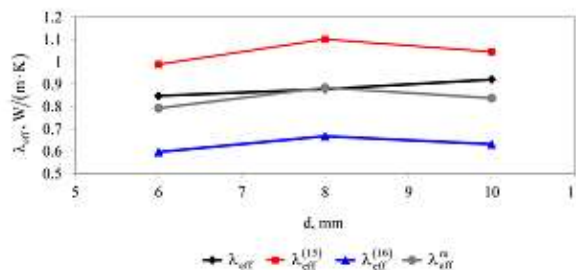


Fig. 7. Results from calculating effective values for the coefficient of thermal conductivity of a monodisperse bulk material depending on the diameter of spherical granules

In contrast to equation (2), formulae (15), (16) do not implicitly take into consideration the granulometric composition and contact pairs with a direct interaction between the particles of a bulk material with a certain thermal resistance. These are the factors that significantly influence the effective value for a coefficient of thermal conductivity in a discrete system.

It follows from the verification results that data from the calculations of effective thermal conductivity based on the developed methodology (1) to (14) differ from those data that were obtained based on the averaged theoretical dependences (15), (16), within 0.8–9.0 %. Given the fact that the bulk density of a bulk material is defined, when applying the presented procedure, precisely, then the estimation of error in determining the effective isobaric mass heat capacity must not be worse than the effective coefficient of thermal conductivity.

7. Discussion of results of numerical modeling of efficient values for the thermophysical properties of bulk materials

When determining effective thermal-physical properties of a bulk material, the cylindrical volume, filled with it, must be taken under condition that its diameter is not less than 20 magnitudes of the equivalent size of particles of the largest fraction. In this case, the ratio of its height to diameter should vary from 0.5 to 1.5.

An analysis of the results obtained has shown that the power of heat flow depends on the size of particles in the layer of a bulk material (see Fig. 3, b, 5, b). In this case, there is a clear delayering of the layer of a bulk material for the magnitude of power of the heat flow depending on the particles'

size. Thus, a polydisperse bulk material is characterized by a greater heterogeneity of temperature (Fig. 5, a) compared with a monodisperse material (Fig. 4, a).

It is shown that an increase in the size of spherical particles in a monodisperse bulk model material from 6 mm to 10 mm leads to an increase in effective coefficient of thermal conductivity by 8.6 %, while the isobaric mass heat capacity, on the contrary, reduces by 11.0 % (Fig. 6).

The benefits of our study include:

- the proposed procedure enables determining effective values for the thermal-physical properties of a bulk material (bulk density, effective coefficient of thermal-conductivity and effective value for the isobaric mass heat capacity) of any material and granulometric composition. This makes it possible to perform a minimum volume of complex and expensive experimental studies, replacing them with numerical simulation of the process of the mechanical-thermal state of the examined bulk material. In this case, true physical properties can be taken from reference books [26];

- consideration of the contact thermal resistance between particles of a bulk material;

- the numerical implementation of the developed procedure was performed using the free open source software (LIGGGHTS, ParaView).

The drawbacks of our research include:

- the considered procedure for determining effective thermal-physical properties of bulk materials does not imply consideration of heat exchange through convection and radiation, therefore its use is limited to the level of temperatures close to the ambient temperature;

- the application of the simplest spherical shape of equivalent diameter for granules (particles) of a bulk material.

Results of our study are useful for numerical analysis of thermal modes of processes and equipment in the continual approximation, where bulk materials are used; they continue earlier studies [12, 13, 19, 27, 28].

The further research is planned to address the consideration of heat transfer through convection and radiation for predicting effective thermal-physical properties at high temperatures and for the shape of granules that differs from spherical.

8. Conclusions

1. We have stated a problem on the mechanical-thermal state of a cylindrical layer of a bulk material to determine its

effective thermal-physical properties. In contrast to many experimental approaches, such a problem statement makes it possible to simultaneously investigate two thermal-physical properties: coefficient of thermal conductivity and the isobaric mass heat capacity.

2. Based on the discrete-continuum representations of a bulk environment, we have formulated a theoretical base for the methodology of the stated problem and developed the algorithm for determining effective values for the thermal-physical properties of bulk materials. Provided reference books contain data on true values for the physical properties of the materials, the proposed procedure makes it possible to abandon complex and expensive experimental studies.

3. Based on the devised procedure, we have performed a numerical study into effective values for the thermal-physical properties of bulk materials using an example of model material. It has been shown that an increase in the size of

spherical particles in a monodisperse bulk model material from 6 mm to 10 mm leads to an increase in the effective coefficient of thermal conductivity by 8.6 %, while the isobaric mass heat capacity, on the contrary, reduces by 11.0 %.

4. We have verified the devised procedure, which showed convergence between results from calculations and those data that were obtained based on the averaged theoretical dependences within 0.8–9.0 %. This provides a basis for the application of the devised procedure for numerical analysis of thermal modes in the continual approximation of processes and equipment where bulk materials are used.

Acknowledgments

Authors are grateful to Professor I. O. Mykulenko and Senior Researcher S. V. Leleka for their invaluable assistance in preparing materials for this paper.

References

1. Chung, D. D. L. (2010). *Composite Materials: Science and Applications*. Springer, 349. doi: <https://doi.org/10.1007/978-1-84882-831-5>
2. Mikulenok, I. O. (2012). Klassifikaciya termoplasticheskikh kompozitsionnykh materialov i ih napolniteley. *Plasticheskie massy*, 9, 29–38.
3. Mikulenok, I. O. (2013). Determining the Thermophysical Properties of Thermoplastic Composite Materials. *International Polymer Science and Technology*, 40 (9), 23–28. doi: <https://doi.org/10.1177/0307174x1304000905>
4. Yaws, C. L. (1999). *Chemical properties handbook: physical, thermodynamic, environmental, transport, and health related properties for organic and inorganic chemicals*. New York: The McGraw-Hill Companies, 779.
5. Piven', A. N., Novikov, V. V. (1989). *Metody rascheta teplo- i temperaturoprovodnosti polimernykh materialov*. Kyiv: UMK VO, 108.
6. Lipatov, Yu. S. (Ed.) (1986). *Fizikohimiya mnogokomponentnykh polimernykh sistem*. Vol. 1-2. *Napolnennyye polimery. Polimernyye smesi i splavy*. Kyiv: Nauk. dumka, 376, 384.
7. Djellal, L., Bouguelia, A., Trari, M. (2008). Physical and photoelectrochemical properties of p-CuInSe₂ bulk material. *Materials Chemistry and Physics*, 109 (1), 99–104. doi: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.10.038>
8. Katter, M., Zellmann, V., Reppel, G. W., Uestuener, K. (2008). Magnetocaloric Properties of La(Fe, Co, Si)₁₃ Bulk Material Prepared by Powder Metallurgy. *IEEE Transactions on Magnetics*, 44 (11), 3044–3047. doi: <https://doi.org/10.1109/tmag.2008.2002523>
9. Kleinke, H. (2010). New bulk Materials for Thermoelectric Power Generation: Clathrates and Complex Antimonides. *Chemistry of Materials*, 22 (3), 604–611. doi: <https://doi.org/10.1021/cm901591d>
10. Zehetbauer, M. J., Zhu, Y. T. (Eds.) (2009). *Bulk Nanostructured Materials*. Wiley, 736. doi: <https://doi.org/10.1002/9783527626892>
11. Valiev, R. Z., Zhilyaev, A. P., Langdon, T. G. (2014). *Bulk Nanostructured Materials: Fundamentals and Applications*. Wiley, 470. doi: <https://doi.org/10.1002/9781118742679>
12. Karvatskii, A. Y., Vasilchenko, G. M., Panov, E. M., Leleka, S. V., Lazarev, T. V., Pedchenko, A. Y., Chirka, T. V. (2019). Thermoelectric Properties of Granular Carbon Materials. *Advanced Thermoelectric Materials*, 437–467. doi: <https://doi.org/10.1002/9781119407348.ch10>
13. Karvatskii, A. Ya., Vasilchenko, G. M., Korolenko, K. M., Chirka, T. V. (2017). Renewal of thermal and physical properties of granular materials using the inverse heat conduction problem solution. *Visnyk Khmelnytskoho natsionalnoho universytetu. Seriya: Tekhnichni nauky*, 4, 159–166.
14. Göncü, F. (2012). *Mechanics of granular materials: constitutive behavior and pattern transformation*. Ipskamp Drukkers, 144.
15. Rao, K. K., Nott, P. R. (2008). *An Introduction to Granular Flow*. New York: Cambridge University Press, 490. doi: <https://doi.org/10.1017/cbo9780511611513>
16. Pöschel, T., Schwager, T. (2005). *Computational granular dynamics. Models and algorithms*. Springer, 322. doi: <https://doi.org/10.1007/3-540-27720-x>
17. Ai, J., Chen, J.-F., Rotter, J. M., Ooi, J. Y. (2011). Assessment of rolling resistance models in discrete element simulations. *Powder Technology*, 206 (3), 269–282. doi: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2010.09.030>
18. Makse, H. A., Gland, N., Johnson, D. L., Schwartz, L. (2004). Granular packings: Nonlinear elasticity, sound propagation, and collective relaxation dynamics. *Physical Review E*, 70 (6). doi: <https://doi.org/10.1103/physreve.70.061302>

19. Karvatskii, A. Y., Lazarev, T. V. (2014). Evaluation of the Discrete Element Method for Predicting the Behavior of Granular Media Using Petroleum Coke as an Example. *Chemical and Petroleum Engineering*, 50 (3-4), 186–192. doi: <https://doi.org/10.1007/s10556-014-9877-y>
20. Chaudhuri, B., Muzzio, F. J., Tomassone, M. S. (2006). Modeling of heat transfer in granular flow in rotating vessels. *Chemical Engineering Science*, 61 (19), 6348–6360. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2006.05.034>
21. Lykov, V. I. (1967). *Teoriya teploprovodnosti*. Moscow: Vysshaya shkola, 600.
22. LIGGGHTS Open Source Discrete Element Method Particle Simulation Code. Available at: <https://www.cfdem.com/liggghts-open-source-discrete-element-method-particle-simulation-code>
23. ParaView. An open-source, multi-platform data analysis and visualization application. Available at: <http://www.paraview.org/>
24. Zamotinskaya, E. A., Nesterov, V. M., Mihaylova, T. S. (1976). Ob elektroprovodnosti smesey, soderzhashchih komponenty s bol'shoi provodimost'yu. *Izvestiya vuzov. Fizika*, 9, 117–119.
25. Dul'nev, G. N., Zarichnyak, Yu. P. (1974). *Teploprovodnost' smesey i kompozitsionnykh materialov*. Leningrad: Energiya, 264.
26. Grigor'ev, I. S., Meylikov, E. Z. (Eds.) (1991). *Fizicheskie velichiny*. Moscow: Energoatomizdat, 1232.
27. Kutuzov, S. V., Buryak, V. V., Derkach, V. V., Panov, E. N., Karvatskii, A. Y., Vasil'chenko, G. N. et. al. (2014). Making the Heat-Insulating Charge of Acheson Graphitization Furnaces More Efficient. *Refractories and Industrial Ceramics*, 55 (1), 15–16. doi: <https://doi.org/10.1007/s11148-014-9648-5>
28. Karvatskii, A., Leleka, S., Pedchenko, A., Lazarev, T. (2016). Numerical analysis of the physical fields in the process of electrode blanks graphitization in the castner furnace. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 6 (5 (84)), 19–25. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2016.83191>

СЕКЦІЯ ПРОЦЕСИ ТА ОБЛАДНАННЯ ПЕРЕРОБКИ ПЛАСТМАС

УДК 546.26:676.064.7-022.532-023.846-025.13

Побудова просторово-каркасних моделей одношарових вуглецевих нанотрубок

Короленко К. М., студ., Карвацький А.Я., д.т.н., проф., Мікульонок І.О., д.т.н., проф.

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», м. Київ

Розглянуто параметри гексагональної решітки графена й одношарових вуглецевих нанотрубок (ОВНТ) та спосіб їх побудови методом згортання графенового листа. На мові програмування C розроблено програмний код для побудови просторово-каркасних моделей ОВНТ у середовищі вільно відкритого програмного забезпечення Gmsh, що реалізує алгоритм згортання графенового листа за наперед визначеним хіральним вектором. Виконано побудову різних типів ОВНТ (armchair, zigzag, chiral) різного діаметра та довжини.

Вуглецеві нанотрубки, до яких належать одношарові вуглецеві нанотрубки (ОВНТ), з моменту їх відкриття у 1991 р. Іїїііа [1] набули широкого застосування в різних галузях науки і техніки. Завдяки своїм унікальним механічним, тепловим та електричним властивостям ОВНТ характеризуються виключно високою жорсткістю, міцністю і пружністю, і тому можуть бути використані як ідеальний армувальний матеріал для нового класу нанокompозитів [2], у тому числі й полімерних.

Для пояснення способу побудови ОВНТ методом згортання [2] розглянемо гексагональну структуру графенового листа (рис. 1).

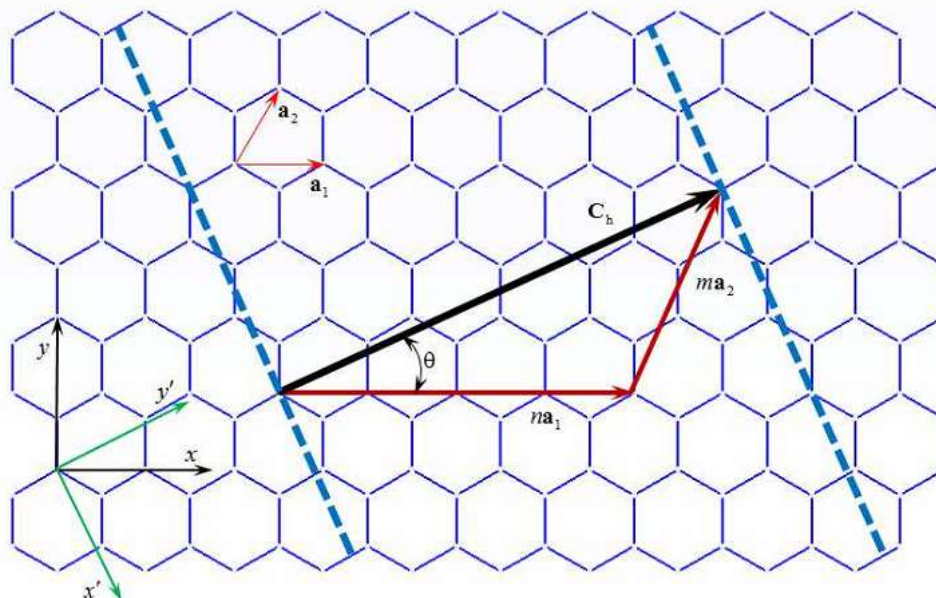


Рис. 1. Структура і параметри гексагональної решітки графенового листа.

Основні співвідношення для визначення геометричних параметрів ОВНТ [2, 3] відповідно до рис. 1 містять:

– хіральний вектор

$$\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2, \quad (1)$$

де (n, m) – індекси хіральності;

$$\mathbf{a}_1 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2} \right) a, \quad \mathbf{a}_2 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2} \right) a \quad \text{– одиничні базисні вектори гексагональної решітки;}$$

$a = \sqrt{3}a_{C-C}$ – довжина одиничного вектора;

$a_{C-C} = 0,1421$ нм – довжина ковалентного зв'язку C-C у стані рівноваги;

– довжина кола ОБНТ

$$L = |\mathbf{C}_h| = a\sqrt{n^2 + m^2 + nm}, \quad 0 \leq |m| \leq n; \quad (2)$$

– діаметр ОБНТ

$$d = \frac{L}{\pi}; \quad (3)$$

– хіральний кут

$$\theta = \arctg\left(\frac{\sqrt{3}m}{2n+m}\right), \quad 0 \leq |\theta| \leq 30^\circ. \quad (4)$$

Індекси хіральності однозначно визначають тип ОБНТ. Так, наприклад, структура з (n, n) характеризує нанотрубку типу «крісло» ОБНТ (armchair), а структура $(n, 0)$ – нанотрубку типу «зигзаг» ОБНТ (zigzag). У разі $0 \leq |m| \leq n$ утворюється структура (n, m) типу «хіральна» ОБНТ (chiral). Тип ОБНТ також однозначно визначається хіральним кутом (4): $\theta = 0^\circ$ – «зигзаг» ОБНТ, $\theta = 30^\circ$ – «крісло» ОБНТ, $0^\circ < \theta < 30^\circ$ – «хіральна» ОБНТ.

Одним із можливих способів побудови ОБНТ усіх трьох типів є метод згортання листа графену (рис. 1) у напрямку хірального вектора \mathbf{C}_h . При цьому перерахунок координат атомів вуглецю решітки графену на решітку ОБНТ здійснюється за формулою [4]

$$(X, Y, Z) = \left[R \cos\left(\frac{y'}{R}\right), R \sin\left(\frac{y'}{R}\right), x' \right], \quad (5)$$

де X, Y, Z – декартові координати атомів нанотрубки;

$R = d/2$ – радіус нанотрубки;

$x' = x \cos \theta + y \sin \theta$, $y' = -x \sin \theta + y \cos \theta$ – координати атомів листа графену в повернутій на хіральний кут θ декартовій системі координат $y'Ox'$ (рис. 1);

x, y – вихідні декартові координати атомів листа графену.

З використанням залежностей (1)–(5) розроблено програмний код на мові програмування C в середовищі вільно відкритого програмного забезпечення Gmsh [5]. Результати побудови каркасно-просторових моделей ОБНТ різних типів, діаметра й довжини наведено на рис. 2.

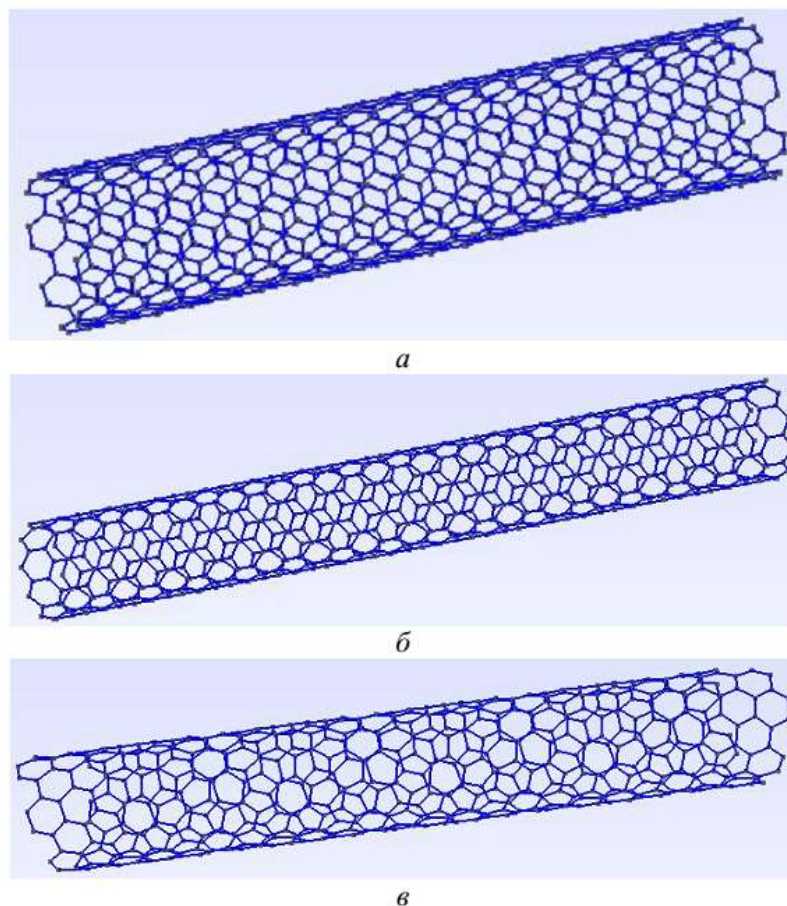


Рис. 2. Просторово-каркасні моделі різних типів ОВНТ:

а – кріслоподібна ОВНТ (armchair, (8,8)) діаметром $d = 1,08556$ нм і довжиною $l = 5,04555$ нм;
б – зигзагоподібна ОВНТ (zigzag, (10,0)), $d = 0,78348$ нм і $l = 6,46555$ нм; *в* – хіральна ОВНТ (chiral, (8,4)), $d = 0,829113$ нм і $l = 5,50514$ нм.

Висновки

Розроблено програмний код для побудови дискретних моделей різних типів ОВНТ у середовищі вільно відкритого програмного забезпечення Gmsh, що є першим етапом у дослідженні фізичних властивостей ОВНТ і нових полімерних композиційних матеріалів з домішками ОВНТ методами молекулярної динаміки й континуальної механіки та зокрема структурної механіки.

Література

1. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon // Nature. – London. – 1991. – No. 354. – P. 56–58. DOI: 10.1038/354056a0
2. Lau K.-T., Hui D. The revolutionary creation of new advanced materials – carbon nanotube composites // Composites Part B: Engineering. – 2002. – Vol. 33. P. – 263–277.
3. Lu X., Hu Z. Mechanical property evaluation of single-walled carbon nanotubes by finite element modeling // Composites: Part B, Engineering. – 2012. – Vol. 43, No. 4. – P. 1902–1913. DOI: 10.1016/j.compositesb.2012.02.002
4. Koloczek J., Young-Kyun K., Burian A. Characterization of spatial correlations in carbon nanotubes-modelling studies // Journal of Alloys and Compounds. – 2001. – Vol. 328, Issues 1–2. – P. 222–225. DOI: 10.1016/S0925-8388(01)01298-1
5. Gmsh. A three-dimensional finite element mesh generator with built-in pre- and post-processing facilities. – Access mode: <http://geuz.org/gmsh/>.

Побудова континуально-просторово-каркасних моделей функціоналізованих вуглецевих нанотрубок у полімерній матриці

Короленко К. М., студ., Карвацький А. Я., д.т.н., проф., Мікульонок І. О., д.т.н., проф.
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», м. Київ

Розглянуто будову функціоналізованих одношарових вуглецевих нанотрубок (ОВНТ), що ґрунтується на структурних дефектах, пов'язаних з утворенням ковалентних зв'язків між ОВНТ і функціональними групами полімеру. На мові програмування C розроблено програмний код для побудови моделей функціоналізованих ОВНТ у середовищі вільно відкритого програмного забезпечення Gmsh, що реалізує алгоритм згортання графенового листа та повороту ковалентних зв'язків. Виконано побудову просторово-каркасної моделі функціоналізованої (з дефектами вакансій) ОВНТ типу «armchair», вмонтованої в континуальну модель полімерної матриці.

Натепер армування полімерів нанотрубками та листами графену з метою підвищення їхніх механічних властивостей не викликає сумнівів [1]. Наприклад, праця [2] присвячена дослідженню механічних властивостей та аналізу руйнування функціоналізованої одношарової вуглецевої нанотрубки (ОВНТ), вмонтованої в полімерну матрицю. Зокрема в [2] розглядаються два способи функціоналізації ОВНТ (міжфазних зв'язків між ОВНТ і полімерною матрицею): слабкий зв'язок за допомогою сил Ван дер Ваальса без наявності дефектів в ОВНТ; сильний ковалентний зв'язок між ОВНТ і полімерною матрицею за рахунок утворення дефектів вакансій у нанотрубці. При цьому дослідження виконано тільки на прикладі епоксидної смоли різних типів і не достатньо аргументовано описано утворення, наприклад, ковалентних зв'язків між ОВНТ і полімерною матрицею.

Тому проблему побудови моделей функціоналізованих ОВНТ у полімерній матриці, можна віднести до важливих задач для дослідження фізичних властивостей полімерних композитів.

У проведеному авторами дослідженні побудову континуально-просторово-каркасних моделей функціоналізованих ОВНТ запропоновано здійснювати інструментами вільно відкритого програмного забезпечення Gmsh [3] з використанням алгоритму згортання графенового листа [4] та повороту ковалентних зв'язків.

Пояснення способу побудови функціоналізованих ОВНТ з утворенням дефектів вакансій і ковалентних зв'язків з полімером наведено на рис. 1. Алгоритм побудови ОВНТ різних типів на базі Gmsh детально описано в [4]. Тому більш детально розглянемо побудову ковалентних зв'язків ОВНТ з полімером з використанням функцій повороту (**Rotate**) ковалентних зв'язків нанотрубки, переміщення (**Translate**) і копіювання (**Duplicata**), які наведено нижче:

Rotate {{nx, ny, nz}, {x, y, z}, Pi/2} { Line{N1}; Line{ N2}; Line{ N3};}

Translate {0, 0, Sqrt(3.0)*a*2} { Duplicata{ Line{M1}; Line{M2}; Line{M3}; ...} }

Тут {nx, ny, nz} – напрямні косинуси, що утворюють напрямок, навколо якого здійснюється поворот ліній (ковалентних зв'язків ОВНТ), {x, y, z} – координати точки, відносно якої здійснюється поворот, Pi/2 – кут повороту, { Line{N1}; Line{ N2}; Line{ N3};} – лінії (ковалентні зв'язки), що піддаються повороту, a=0.1421 нм – довжина ковалентного зв'язку в ОВНТ, { Line{M1}; Line{M2}; Line{M3}; ...} } – лінії (ковалентні зв'язки), що піддаються переміщенню.

Результати побудови просторово-каркасної моделі ОВНТ типу «armchair» з індексами хіральності (8, 8) та дефектами вакансій і континуально-просторово-каркасної моделі функціоналізованої вуглецевої нанотрубки, вмонтованої в полімерну матрицю, наведено на рис. 2.

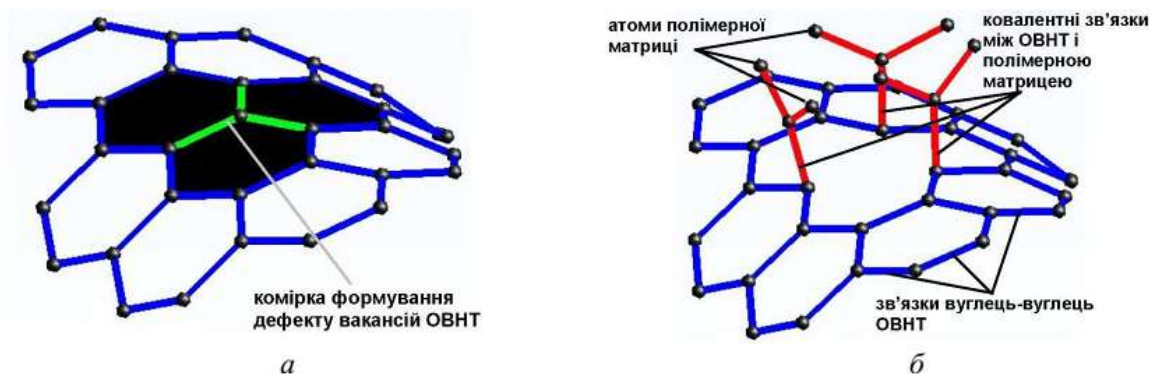


Рис. 1. Схема формування дефекту вакансій ОВНТ та утворення ковалентних зв'язків з полімерною матрицею.

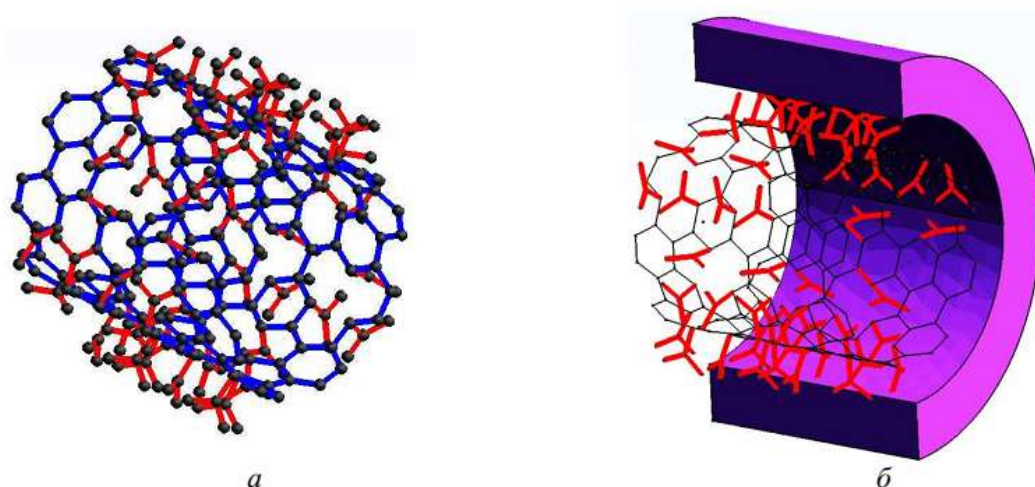


Рис. 2. Просторово-каркасна модель ОВНТ типу armchair з індексами хіральності (10, 10) (а) з дефектами вакансій та континуально-просторово-каркасна модель функціоналізованої вуглецевої нанотрубки, вмонтованої в полімерну матрицю (б).

Висновки

У середовищі вільно відкритого програмного забезпечення Gmsh розроблено програмний код для побудови континуально-просторово-каркасних моделей функціоналізованих вуглецевих нанотрубок, вмонтованих у полімерну матрицю, що є першим етапом у дослідженні фізичних властивостей нових полімерних композиційних матеріалів армованих ОВНТ методами структурної механіки.

Література

1. A review on carbon nano-tubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites / G. Mittal, V. Dhand, K.Y. Rhee, S.-J. Park, W.R. Lee // J. Ind. Eng. Chem. 2015. Vol. 21. P. 11–25. DOI: 10.1016/j.jiec.2014.03.022
2. Esbati A. H., Irani S. Mechanical properties and fracture analysis of functionalized carbon nanotube embedded by polymer matrix // Aerospace Sci. Technol. 2016. Vol. 55. P. 120-130. DOI: [10.1016/j.ast.2016.05.023](https://doi.org/10.1016/j.ast.2016.05.023)
3. Gmsh. A three-dimensional finite element mesh generator with built-in pre- and post-processing facilities. URL: <http://geuz.org/gmsh/> (last access: 07.04.2019).
4. Короленко К. М., Карвацький А.Я., Мікульонюк І.О. Побудова просторово-каркасних моделей одношарових вуглецевих нанотрубок / VIII Всеукраїнська науково-практична конференція : Ефективні процеси та обладнання хімічних виробництв та пакувальної техніки, 13-14 грудня 2018 р., Київ. Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018. С. 53–54.

ВИЗНАЧЕННЯ МОДУЛЯ ПРУЖНОСТІ ОДНОШАРОВИХ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК МЕТОДАМИ СТРУКТУРНОЇ МЕХАНІКИ

¹Карвацький А.Я., *д.т.н., професор, с.н.с.*, ¹Мікульонок І.О., *д.т.н., професор, с.н.с.*, ²Лазарєв Т.В., *к.т.н.*, ¹Короленко К.М., *магістрант*

¹¹Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

²ДП «Конструкторське Бюро «Південне» ім. М.К. Янгеля

Вуглецеві нанотрубки, і зокрема одношарові вуглецеві нанотрубки (ОВНТ)/(SWCNT), з моменту їх відкриття в 1991 р. Іїїма [1], набули широкого застосування в різних галузях науки і техніки. Завдяки своїм унікальним механічним, тепловим та електричним властивостям ОВНТ характеризуються винятково високою жорсткістю, міцністю і пружністю, і зазвичай використовуються як ідеальний армувальний матеріал для принципово нового класу нанокомпозитів [2], у тому числі й полімерних.

Для дослідження фізичних властивостей ОВНТ, зокрема механічних, застосовуються як експериментальні, так і теоретичні методи. Експериментальні методи характеризуються надзвичайною складністю проведення досліджень, розбіжністю одержуваних даних, великою вартістю тощо. Тому застосування теоретичних методів для прогнозування механічних властивостей ОВНТ, які є набагато менш затратними, набуває широкого поширення серед дослідників як потужний альтернативний інструмент порівняно з експериментальними методами. У свою чергу, застосовувані теоретичні методи поділяються на два підходи: перший – це квантова/молекулярна механіка, класична молекулярна динаміка і *ab initio*; другий – механіка суцільного середовища з використанням енергетичних потенціалів і силових коефіцієнтів молекулярної механіки. Наразі, для моделювання наноструктур беззаперечну перевагу має підхід наномасштабної континуальної або структурної механіки, у частині незрівнянно менших вимог до обчислювальних ресурсів [3].

Зазвичай числова реалізація континуального підходу до прогнозування механічних властивостей ОВНТ виконується методом скінченних елементів з використанням пружинних (spring) або стрижньових/балочних (beam) скінченних елементів у лінійному або нелінійному формулюванні. При цьому вважається, що під навантаженням ОВНТ проявляє властивості просторово-стрижньової структури. Ковалентні зв'язки між атомами вуглецю розглядаються як з'єднувальні силові елементи, а атоми вуглецю – як шарніри цих елементів.

Проблемі прогнозування механічних властивостей ОВНТ на базі континуального підходу присвячена велика кількість праць. Проте жодна з них не надає числової методики для визначення механічних властивостей ОВНТ як потужного інструменту їх теоретичного прогнозування. Тому саме завдання оволодіння цим інструментом і було поставлено авторами як мету досліджень.

Отже метою проведених авторами досліджень було відпрацювання та перевірка числових методик визначення модуля пружності ОВНТ з використанням методу скінченних елементів та зв'язку між параметрами молекулярної механіки та структурної механіки, що є необхідним для подальшого їх застосування для розробки нових нанокомпозитів.

Для досягнення сформульованої мети необхідно було вирішити такі задачі:

- побудова просторово-каркасних моделей ОВНТ різної хіральності;
- формулювання лінійних та нелінійних співвідношень для визначення параметрів структурної механіки на основі енергетичних потенціалів і силових коефіцієнтів молекулярної механіки;
- розробка числових моделей для дослідження модуля пружності ОВНТ різної хіральності та діаметра;
- порівняння отриманих результатів механічних властивостей ОВНТ з відомими теоретичними та експериментальними даними.

Результати аналізу проведених авторами досліджень дають змогу зробити такі висновки.

1. Розроблено програмні коди для побудови просторово-каркасних моделей ОВНТ різної хіральності з використанням вільно відкритого програмного забезпечення Gmsh.

2. Розглянуто формулювання лінійних і нелінійних співвідношень для визначення параметрів структурної механіки на основі енергетичних потенціалів та силових коефіцієнтів молекулярної механіки. Формулювання нелінійної задачі дістали певного уточнення в частині визначення співвідношень «узагальнена деформація – узагальнені напруження».

3. Розроблено числові моделі для дослідження модуля пружності ОВНТ різної хіральності та діаметра, що представляють собою макроси на мові програмування APDL ANSYS Mechanical APDL.

4. Результати порівняння отриманих результатів з механічних властивостей ОВНТ показали задовільне узгодження з теоретичними та експериментальними даними: розбіжність з відомими теоретичними оцінками становить 0,08–5,1 %; діапазон розкиду експериментальних даних 1–1,2 ТПа охоплює більшість з отриманих теоретичних результатів.

5. Верифіковані числові методики для визначення модуля пружності ОВНТ у подальшому планується застосовувати для розроблення нових полімерних нанокомпозитів.

Література:

1. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon // *Nature*. 1991. N 354. P. 56–58. <https://doi.org/10.1038/354056a0>.
2. Lau K.-T., Hui D. The revolutionary creation of new advanced materials – carbon nanotube composites // *Composites Part B: Engineering*. 2002. Vol. 33. P. 263–277.
3. Lu X., Hu Z. Mechanical property evaluation of single-walled carbon nanotubes by finite element modeling // *Composites. Part B: Engineering*. 2012. Vol. 43, N 4. P. 1902–1913. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.02.002>.

УДК [531.424+536.2.022+536.63]-026.766

ПРО ВИЗНАЧЕННЯ ЕФЕКТИВНИХ ТЕПЛОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ СИПКИХ МАТЕРІАЛІВ

*д.т.н. Карвацький А.Я., д.т.н. Мікульонюк І.О., к.т.н. Васильченко Г.М., к.т.н. Лелека С.В.,
Витвицький В.М., Короленко К.М., Національний технічний університет України "Київський
політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського", м.Київ*

ON DETERMINATION OF EFFECTIVE THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF BULK MATERIALS

*Doct. Karvatskii A.Ya., Doct. Mikulionok I.O., Ph.D. Vasylychenko G.M., Ph.D. Leleka S.V.,
Vytyvtsky V.M., Korolenko K.M., National Technical University of Ukraine
"Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Kyiv*

Вступ. Розроблено методику визначення ефективних теплофізичних властивостей сипких матеріалів різного гранулометричного та матеріального складу, що базується на поєднанні дискретного і континуального уявлень про теплообмін, а також на використанні істинних значень механічних та теплофізичних властивостей сипкого середовища.

Виклад матеріалу. Основою запропонованої методики є числове розв'язання такої задачі. Маємо циліндр діаметром d і висотою 2δ , який спочатку заповнюється частинками сипкого матеріалу до стану механічної рівноваги. На початку процесу урівноваження температури в циліндрі його нижня частина $(0; -\delta)$ піддається температурі T_{cold} , а верхня $-(0; +\delta) - T_{hot}$ ($T_{hot} > T_{cold}$).

Далі відбувається адіабатний процес урівноваження температури по висоті циліндра. У результаті отримуємо рівноважну температуру T_m і час τ_{est} , за який ця температура встановилася. При цьому вважається, що частинки сипкого матеріалу мають сферичну форму, а їхні фізичні властивості приймаються ізотропними.

Алгоритм розв'язання сформульованої задачі є таким:

1) з використанням вільно відкритого програмного коду LIGGGHTS [1], що базується на методі дискретного елемента [2], розв'язують дискретну динамічну задачу механічної поведінки сипкого матеріалу під час заповнення ним циліндричного об'єму під дією гравітаційних сил до стану механічної рівноваги, на підставі чого обчислюють насипну густину;

2) далі у верхній і нижній частинах циліндричного шару задають різні значення температури ($T_{hot} > T_{cold}$) і за адіабатних умов розв'язують нестационарну дискретну задачу теплової поведінки сипкого матеріалу до моменту часу $\tau < \tau_{est}$ та в результаті одержують значення температури частинок і потужності теплового потоку за висотою циліндричного шару;

3) використовуючи аналітичний розв'язок нестационарного рівняння теплопровідності для суцільного середовища у вигляді температурного поля [3], та, накладаючи його на розв'язок нестационарної дискретної задачі, визначають ефективне значення коефіцієнта температуропровідності в континуальному наближенні за умови максимального значення коефіцієнта детермінації $\max_{[0; +\delta]} R^2$;

4) обчислюють температурний градієнт на половині висоти циліндричного шару сипкого матеріалу в континуальному наближенні, на основі якого та результуючої потужності теплового потоку у верхній або нижній частині циліндричного об'єму сипкого матеріалу, отриманого із розв'язку дискретної задачі, визначають ефективний коефіцієнт теплопровідності та ефективне значення ізобарної масової теплоємності.

Висновки. Пропонована методика визначення ефективних теплофізичних властивостей сипких матеріалів (насипної густини, ефективного коефіцієнта теплопровідності та ефективного значення ізобарної масової теплоємності) не передбачає врахування теплообміну конвекцією та випромінюванням, тому її використання обмежується рівнем температур, близьких до кімнатних.

Список посилань.

1. LIGGGHTS Open Source Discrete Element Method Particle Simulation Code [Electronic resource]. URL: <http://www.liggghts.com>.
2. А.Я. Карвацький, Т.В. Лазарев. Chemical and Petroleum Engineering. 186–192, 50 (2014).
3. Лыков В.И. Теория теплопроводности. – Москва: Высш. шк., 1967. – 600 с.

УДК [531.424+536.2.022+536.63]-026.766

Застосування дискретно-континуальних уявлень для розробки способу визначення теплофізичних властивостей сипких матеріалів

Коротун К.М., студ.; Лелека С. В., к.т.н.; Карвацький А. Я., проф., д.т.н.;

Мікульонюк І.О., проф., д.т.н.

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Пропонована корисна модель відноситься до дослідження або аналізу сипких моно- та полідисперсних гомо- й гетерогенних сипких матеріалів і може бути використана для визначення ефективних значень теплофізичних властивостей зазначених матеріалів, зокрема ефективних значень коефіцієнта теплопровідності та ізобарної масової теплоємності.

Корисна модель належить до дослідження сипких моно- й полідисперсних гомо- й гетерогенних сипких матеріалів і може бути використана для визначення ефективних значень теплофізичних властивостей зазначених матеріалів, зокрема ефективного значення коефіцієнта теплопровідності та ефективного значення ізобарної масової теплоємності, які необхідні для визначення теплоенергетичного стану обладнання, в технологічних циклах якого використовуються сипкі матеріали [1].

В основу розробки покладено задачу вдосконалення способу визначення ефективних значень теплофізичних властивостей сипкого матеріалу, який забезпечує визначення ефективного коефіцієнта теплопровідності та ефективного значення ізобарної масової теплоємності моно- й полідисперсних гомо- й гетерогенних сипких матеріалів за умови проведення витратних натурних експериментальних досліджень у мінімальному обсязі.

Пропонований спосіб дає змогу визначити ефективні значення теплофізичних властивостей сипкого матеріалу довільного якісного й кількісного складу з проведенням мінімального обсягу складних і витратних натурних експериментальних досліджень безпосередньо на сипкому матеріалі, використовуючи лише результати допоміжного натурного експерименту з наступним числовим моделюванням процесу механотермічного стану досліджуваного сипкого матеріалу. Методика визначення фізичних властивостей сипких матеріалів за пропонованим способом відрізняється від існуючих [2–6] тим, що спочатку визначають кількість компонентів сипкого матеріалу, їхню істинну густину, коефіцієнт теплопровідності, ізобарну масову теплоємність, модуль пружності під час розтягу, коефіцієнт Пуассона, коефіцієнти внутрішнього тертя частинок компонентів сипкого матеріалу, а також гранулометричний склад кожного з компонентів сипкого матеріалу, після чого числовим методом розв'язують динамічну дискретну задачу механічної поведінки сипкого матеріалу [7, 8] під час заповнення ним циліндричного об'єму під дією гравітаційних сил до стану механічної рівноваги, обчислюють насипну густину, у верхній і нижній частинах циліндричного об'єму задають відмінні одна від одної значення температури, розв'язують нестационарну дискретну задачу теплової поведінки циліндричного об'єму сипкого матеріалу [7, 8] в адіабатних умовах до моменту часу, меншого за час переходу сипкого матеріалу у рівноважний тепловий стан, та в результаті одержують значення температури частинок і потужності теплового потоку по висоті циліндричного об'єму, використовуючи аналітичний розв'язок нестационарного рівняння теплопровідності для суцільного середовища [9] по висоті циліндричного об'єму у вигляді температурного поля та, накладаючи його на одержаний розв'язок зазначеної нестационарної дискретної задачі теплової поведінки циліндричного об'єму сипкого матеріалу, визначають ефективне значення коефіцієнта температуропровідності сипкого матеріалу за умови максимального значення коефіцієнта детермінації, обчислюють температурний градієнт на половині висоти циліндричного об'єму сипкого матеріалу в континуальному наближенні, на основі якого та результуючої потужності теплового потоку у верхній або нижній частині циліндричного об'єму сипкого матеріалу визначають ефективний коефіцієнт теплопровідності та ефективне значення ізобарної масової теплоємності.

Верифікація пропонованого способу (методики) показала збіжність результатів

Х Всеукраїнська конференція «Ефективні процеси та обладнання хімічних виробництв та пакувальної техніки»

розрахунків з даними, отриманими за осередненими теоретичними залежностями [4, 5] в межах 0,8–9,0 %. Це дає підставу для застосування заявленої методики для числового дослідження теплового стану процесів та обладнання у континуальному наближенні, де застосовуються сипкі матеріали.

Висновки

Розроблено спосіб визначення теплофізичних властивостей сипких матеріалів, що базується на дискретно-континуальному уявленні про сипке середовище. Верифікація пропонуваного способу показала збіжність результатів розрахунків з даними, отриманими за осередненими теоретичними залежностями [4, 5] у межах 0,8–9,0 %, що дає підставу для її застосування для числового аналізу теплового стану процесів та обладнання у континуальному наближенні, де застосовуються сипкі матеріали.

Література

1. Пат. 137451U Україна, МПК(2006.01) G01N 25/00, G01N 15/00. Спосіб визначення ефективних значень теплофізичних властивостей сипкого матеріалу / Є. М. Панов, А. Я. Карвацький, І. О. Мікульонюк, Г. М. Васильченко, С. В. Лелека, В. М. Витвицький, К. М. Короленко ; заявник і патентовласник – КПІ ім. Ігоря Сікорського. № u201902840 ; заявл. 22.03.2019; опубл. 25.10.2019, Бюл. № 20/2019.
2. Пат. 2613591C1, Росія, МПК(2006.01) G01N 25/18. Способ определения удельной теплоемкости сыпучих материалов / П. В. Балабанов, А. Г. Дивин, Г. В. Шишкина, Д. А. Любимова; ФГБОУ ВО «ТГТУ». № [2015151589](#), заявл. 01.12.2015; опубл. : [17.03.2017](#) Бюл. № 8.
3. Оделевский В. И. Расчет обобщенной проводимости гетерогенных систем // Журнал технической физики. 1951. Т. 21, № 6. С. 667-677.
4. Дульнев Г. Н., Заричняк Ю. П. Теплопроводность смесей и композиционных материалов. Ленинград: Энергия, 1974. 264 с.
5. Замотринская Е. А., Нестеров В. М., Михайлова Т. С. Об электропроводности смесей, содержащих компоненты с большой проводимостью // Известия вузов. Физика. 1979. № 9. С. 117–119.
6. [Mikulenok](#) I. O. Determining the thermophysical properties of thermoplastic composite materials // International Polymer Science and Technology. 2013. Vol. 40, N 9. P. 23–28.
7. LIGGGHTS Open Source Discrete Element Method Particle Simulation Code [Electronic resource]. URL: <http://www.liggghts.com>.
8. Karvatskii A. Ya. Evaluation of the Discrete Element Method for Predicting the Behavior of Granular Media Using Petroleum Coke as an Example / A. Ya. Karvatskii, T. V. Lazarev // Chemical and Petroleum Engineering. 2014. Vol. 50, Nos. 3-4. P. 186-192.
9. Лыков В.И. Теория теплопроводности. – Москва: Высш. шк., 1967. 600 с.

УДК 621.6.07:621.64-026.722-036.5

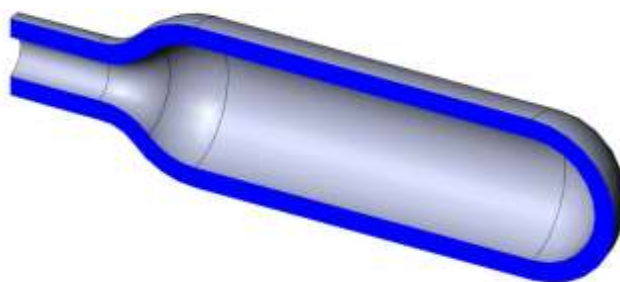
Числова оцінка можливості застосування функціоналізованих полімерів для виготовлення балончиків стисненого газу

Короленко К. М., студ., Омельчук І. В., студ.,
Карвацький А.Я., д.т.н., проф., Мікульонок І.О., д.т.н., проф.

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», м. Київ

З використанням числового моделювання проведено оцінку можливості застосування функціоналізованих полімерів як конструкційних матеріалів для виготовлення балончиків для зберігання та розподілення стисненого газу. Порівняльні розрахунки напружено-деформованого стану балончика з різних конструкційних матеріалів виконано з використанням програмних продуктів Gmsh, Mathcad і ParaView. Встановлено, що використання функціоналізованого полімеру для виготовлення тари, яка працює під тиском, дає змогу значно зменшити її масу і навіть збільшити її місткість за умови забезпечення вимог міцності.

Для виконання порівняльних розрахунків напружено-деформованого стану (НДС) [1] тари за основу обрано балончик для побутових сифонів [2], який призначений для зберігання та використання стисненого вуглекислого газу і розрахований на внутрішній тиск 1,2 МПа (рис. 1).



габаритні розміри: довжина – 68 мм, діаметр – 18,5 мм; товщина стінки – 2,25 мм

Рис. 1. Твердотільна модель балончика для зберігання стисненого газу.

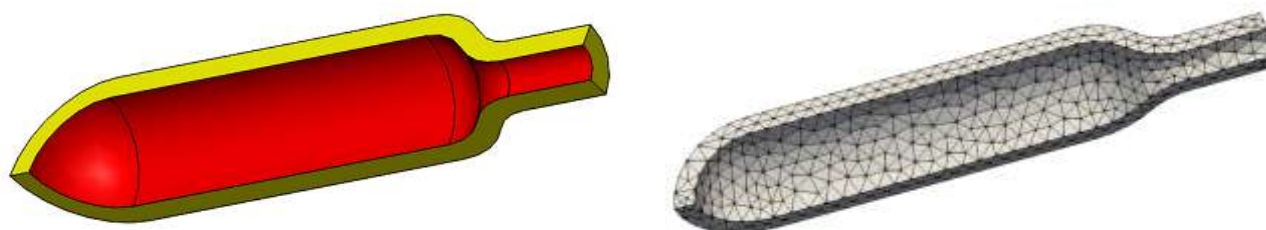
За матеріали для виготовлення балончика обрано сталь (Ст. 3), алюміній і функціоналізований полімер [3, 4], який включає полімерну матрицю з поліетилену низького тиску [5], армовану вуглецевими нанотрубками (ВНТ) [6, 7]. Механічні властивості цих конструкційних матеріалів наведено в табл. 1.

Табл. 1. Механічні властивості матеріалів для виготовлення балончика.

| № | Матеріал | ρ , кг/м ³ | $[\sigma_{Ts}]$, МПа | E , ГПа | ν |
|---|---|-------------------------------|--------------------------|--------------|-------|
| 1 | Сталь Ст.3 | 7850 | 230 | 200 | 0,3 |
| 2 | Алюміній (сплав 1060) | 2770 | 27.6 | 71,0 | 0,33 |
| 3 | Функціоналізований полімер (Polyethylene LP+ CNT) | 966 | 2710 | 44,3 | 0,193 |

Механічні властивості функціоналізованого полімеру (табл. 1) отримано з відповідних властивостей вихідних матеріалів з використанням формул методу усереднення Фойгта [3] із врахуванням об'ємної частки ВНТ 4,5 %.

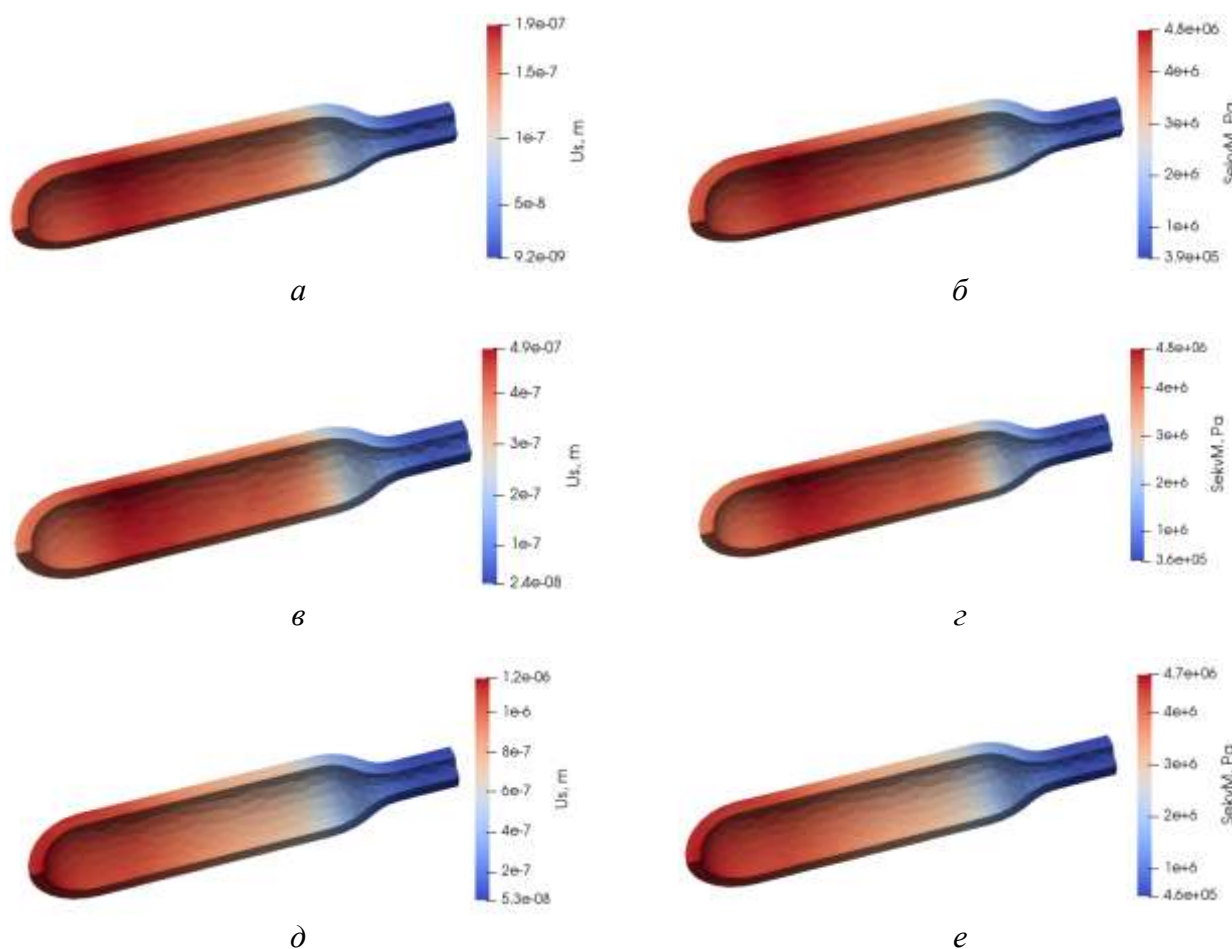
Числову модель балончика для зберігання стисненого газу, що включає твердотільну модель зі схемою навантаження та її дискретизацію, побудовано з використанням вільно відкритого програмного забезпечення Gmsh [8] (рис. 2).



а – схема навантаження (закріплення (жовтий колір) і тиск 1,2 МПа (червоний));
б – дискретизація (кількість вузлів – 633; кількість скінченних елементів – 1745)
 Рис. 2. Числова модель балончика (1/4 частина) для зберігання стисненого газу.

Для розв'язання задачі НДС балончика використано метод скінченних елементів [1] і програмне забезпечення, розроблене на мові програмування Mathcad [9]. Для візуалізації результатів розрахунків застосовано вільно відкритий програмний код ParaView [10].

Результати порівняльних розрахунків НДС балончика для зберігання стисненого газу наведено на рис. 3.



а, в, д – поле сумарних переміщень; *б, г, е* – поле еквівалентних напружень за Мізесом;
а, б – сталь, маса $m = 53$ г, запас міцності $F_s = 47$; *в, г* – алюміній,

$m = 19$ г, $F_s = 5,7$; d, e – функціоналізований полімер, $m = 6,5$ г, $F_s = 576$

Рис. 3. Результати порівняльних розрахунків НДС балончика для зберігання стисненого газу. Аналіз розрахунків НДС (рис. 3) показує таке:

- запас міцності балончика, виготовленого з функціоналізованого полімеру, майже у дванадцять разів перевищує запас міцності балончика, виготовленого зі сталі. При цьому маса балончика з функціоналізованого полімеру у вісім разів менша, ніж маса балончика зі сталі;
- у разі зменшення товщини стінки балончика, виготовленого з функціоналізованого полімеру, на 1 мм (до 1,25 мм) його місткість збільшиться в 1,36 разів без зміни габаритних розмірів. При цьому відповідні розрахунки НДС показали, що запас міцності конструкції зменшився не критично (до $F_s = 325$);
- проведені розрахунки НДС однозначно підтвердили, що застосування функціоналізованого полімеру як конструкційного матеріалу для виготовлення тари, яка працює під тиском, дає змогу значно зменшити її масу і навіть збільшити її місткість за умови забезпечення вимог міцності.

Висновки

Виконано оцінку можливості застосування функціоналізованих полімерів як конструкційних матеріалів для виготовлення балончиків для зберігання та використання стисненого газу. Встановлено, що використання функціоналізованого полімеру для виготовлення тари, яка працює під тиском, дає змогу значно зменшити її масу і навіть збільшити її місткість за умови забезпечення вимог міцності.

Література

1. Карвацький А. Я. Метод скінченних елементів у задачах механіки суцільних середовищ. Програмна реалізація та візуалізація результатів : навч. посіб. Київ : НТУУ «КПІ», 2015. 391 с.
2. ГОСТ 19136-80* Баллончики для бытовых сифонов. Технические условия. URL : <https://dokipedia.ru/document/5144934> (дата доступу: 07.03.2020).
3. A review on carbon nano-tubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites / G. Mittal, V. Dhand, K. Y. Rhee, S.-J. Park, W. R. Lee // J. Ind. Eng. Chem. 2015. Vol. 21. P. 11–25. DOI: 10.1016/j.jiec.2014.03.022
4. Мікульонюк І. О. Технологічні основи перероблення полімерних матеріалів : навч. посіб. 2-ге вид., переробл. та доповн. Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2019. 324 с.
5. Полиэтилен: основные свойства и области применения. URL : <http://poltavhim.pl.ua/refernce/13-polyethylene.html>. (дата доступу: 07.03.2020).
6. About definition of the elasticity module of single-walled carbon nanotubes by methods of structural mechanics / A. Ya. Karvatskii, I. O. Mikulionok, T. V. Lazarev, K. M. Korolenko // Mechanics and Advanced Technologies. 2019. Vol. 85. No 1. P. 13–25 <https://doi.org/10.20535/2521-1943.2019.85.153877>
7. Esbati A. H., Irani S. Mechanical properties and fracture analysis of functionalized carbon nanotube embedded by polymer matrix // Aerospace Sci. Technol. 2016. Vol. 55. P. 120–130. DOI: [10.1016/j.ast.2016.05.023](https://doi.org/10.1016/j.ast.2016.05.023)
8. Gmsh. A three-dimensional finite element mesh generator with built-in pre- and post-processing facilities. URL: <http://geuz.org/gmsh/> (last access: 07.04.2019).
9. Mathcad. Engineering math software that allows perform, analyze, and share your most vital calculations. URL: <http://www.ptc.com/engineering-math-software/mathcad/> (last access: 04.12.2017).
10. ParaView. An open-source, multi-platform data analysis and visualization application. URL: <http://www.paraview.org/> (last access: 03.01.2020).



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **137451** (13) **U**
 (51) МПК (2019.01)
G01N 25/00
G01N 15/00

МІНІСТЕРСТВО РОЗВИТКУ
 ЕКОНОМІКИ, ТОРГІВЛІ ТА
 СІЛЬСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА
 УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

| | |
|--|--|
| <p>(21) Номер заявки: u 2019 02840</p> <p>(22) Дата подання заявки: 22.03.2019</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 25.10.2019</p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 25.10.2019, Бюл.№ 20</p> | <p>(72) Винахідник(и): Панов Євген Миколайович (UA), Карвацький Антон Янович (UA), Мікульонюк Ігор Олегович (UA), Васильченко Геннадій Миколайович (UA), Лелека Сергій Володимирович (UA), Витвицький Віктор Миронович (UA), Короленко Катерина Миколаївна (UA)</p> <p>(73) Власник(и): НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ "КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО", просп. Перемоги, 37, м. Київ-56, 03056 (UA)</p> |
|--|--|

(54) СПОСІБ ВИЗНАЧЕННЯ ЕФЕКТИВНИХ ЗНАЧЕНЬ ТЕПЛОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ СІПКОГО МАТЕРІАЛУ

(57) Реферат:

Спосіб визначення ефективних значень теплофізичних властивостей сипкого матеріалу, за якого визначають істинні теплофізичні властивості сипкого матеріалу, розміри його частинок, після чого обчислюють ефективні значення теплофізичних властивостей сипкого матеріалу. Визначають кількість компонентів сипкого матеріалу, їхню істинну густину, коефіцієнт теплопровідності, ізобарну масову теплоємність, модуль пружності під час розтягу, коефіцієнт Пуассона, коефіцієнти внутрішнього тертя частинок компонентів сипкого матеріалу, а також гранулометричний склад кожного з компонентів сипкого матеріалу. Після чого числовим методом розв'язують динамічну дискретну задачу механічної поведінки сипкого матеріалу під час заповнення ним циліндричного об'єму під дією гравітаційних сил до стану механічної рівноваги, обчислюють насипну густину, у верхній і нижній частинах циліндричного об'єму задають відмінні одне від одного значення температури. Потім розв'язують нестационарну дискретну задачу теплової поведінки циліндричного об'єму сипкого матеріалу в адіабатних умовах до моменту часу, меншого за час переходу сипкого матеріалу у рівноважний тепловий стан, та в результаті одержують значення температури частинок і потужності теплового потоку по висоті циліндричного об'єму. Використовуючи аналітичний розв'язок нестационарного рівняння теплопровідності для суцільного середовища по висоті циліндричного об'єму у вигляді температурного поля та, накладаючи його на одержаний розв'язок зазначеної нестационарної дискретної задачі теплової поведінки циліндричного об'єму сипкого матеріалу, визначають ефективне значення коефіцієнта температуропровідності сипкого матеріалу за умови максимального значення коефіцієнта детермінації. Обчислюють температурний градієнт на половині висоти циліндричного об'єму сипкого матеріалу в континуальному наближенні, на основі якого та результуючої потужності теплового потоку у верхній або нижній частині циліндричного об'єму сипкого матеріалу визначають ефективний коефіцієнт теплопровідності та ефективне значення ізобарної масової теплоємності.

UA 137451 U

UA 137451 U

Пропонована корисна модель належить до дослідження або аналізу сипких моно- й полідисперсних гомо- й гетерогенних сипких матеріалів і може бути використана для визначення ефективних значень теплофізичних властивостей зазначених матеріалів, зокрема ефективного коефіцієнта теплопровідності та ефективного значення ізобарної масової теплоємності, які у свою чергу необхідні під час аналізу теплоенергетичного стану технологічного й допоміжного обладнання для оброблення зазначених матеріалів.

Різноманітні технологічні процеси із застосуванням сипких матеріалів широко використовуються у хімічній, харчовій, металургійній та інших галузях промисловості. До таких процесів належать насамперед такі енергоємні процеси як сушіння та прожарювання, для аналізу яких з метою підвищення їх енергоефективності потрібні відомості про фізико-механічні й фізико-хімічні властивості, зокрема про теплофізичні властивості оброблюваних сипких матеріалів: ефективну (насипну) густину, ефективний коефіцієнт теплопровідності та ефективне значення ізобарної масової теплоємності.

Відомий спосіб визначення ефективного значення теплофізичної властивості сипкого матеріалу, зокрема ефективного значення ізобарної масової теплоємності, який полягає в тому, що герметизують об'єм зі зразком сипкого матеріалу відомої маси, зразок приводять у тепловий контакт по площині із джерелами теплоти, підводять теплоту до зразка, змінюють об'єм газової фази в зразку, вимірюють зміну тиску газу й температуру зразка, реєструють питому потужність джерел теплоти, обчислюють теплові потоки крізь зразок, при цьому протягом усього процесу вимірювання забезпечують сталість тиску газу в зразку за рахунок безперервної зміни об'єму, що займає газова фаза зразка, реєструють зміну об'єму, що займає газова фаза зразка, і зміну його середньооб'ємної температури, після чого обчислюють шукану теплоємність за наведеною формулою [пат. Росії № 2613591 С1, МПК G01N 25/18, опубл. 17.03.2017]. Недоліком цього способу є значна складність проведення натурного експерименту.

Найбільш близьким за технічною суттю до пропонованого технічного рішення є спосіб визначення ефективних значень теплофізичних властивостей сипкого матеріалу, за якого визначають теплофізичні властивості сипкого матеріалу, розміри його частинок, після чого обчислюють ефективні значення теплофізичних властивостей сипкого матеріалу, при цьому як сипкий матеріал було вибрано зернистий кремнеземний матеріал з розподіленням у його міжзерновому просторі повітрям з домішками газів [Одеlevский В.И. Расчет обобщенной проводимости гетерогенных систем // Журнал технической физики. 1951. Т. 21, № 6. С. 667-677].

На відміну від аналогів, що розглянуто, зазначений спосіб дає змогу теоретично (з невеликим обсягом експериментально одержаних даних) визначати ефективні значення теплофізичних властивостей сипкого матеріалу. Проте цим способом можна визначити зазначені ефективні значення лише монодисперсного шару з певним розташуванням кулястих зерен сипкого матеріалу в шарі, що істотно звужує універсальність способу.

В основу корисної моделі поставлено задачу вдосконалення способу визначення ефективних значень теплофізичних властивостей сипкого матеріалу, який забезпечує визначення ефективного коефіцієнта теплопровідності та ефективного значення ізобарної масової теплоємності моно- й полідисперсних гомо- й гетерогенних сипких матеріалів за умови проведення витратних натурних експериментальних досліджень у мінімальному обсязі.

Пропонований спосіб дає змогу визначити ефективні значення теплофізичних властивостей сипкого матеріалу довільного якісного й кількісного складу з проведенням мінімального обсягу витратних натурних експериментальних досліджень безпосередньо на зазначеному сипкому матеріалі, використовуючи лише результати допоміжного натурного експерименту з наступним числовим моделюванням процесу механотермічного стану досліджуваного сипкого матеріалу.

Поставлена задача вирішується тим, що в способі визначення ефективних значень теплофізичних властивостей сипкого матеріалу, за якого визначають істинні теплофізичні властивості сипкого матеріалу, розміри його частинок, після чого обчислюють ефективні значення теплофізичних властивостей сипкого матеріалу, згідно з корисною моделлю, визначають кількість компонентів сипкого матеріалу, їхню істинну густину, коефіцієнт теплопровідності, ізобарну масову теплоємність, модуль пружності під час розтягу, коефіцієнт Пуассона, коефіцієнти внутрішнього тертя частинок компонентів сипкого матеріалу, а також гранулометричний склад кожного з компонентів сипкого матеріалу, після чого числовим методом розв'язують динамічну дискретну задачу механічної поведінки сипкого матеріалу під час заповнення ним циліндричного об'єму під дією гравітаційних сил до стану механічної рівноваги, обчислюють насипну густину, у верхній і нижній частинах циліндричного об'єму задають відмінні одне від одного значення температури, розв'язують нестационарну дискретну задачу теплової поведінки циліндричного об'єму сипкого матеріалу в адіабатних умовах до

UA 137451 U

моменту часу, меншого за час переходу сипкого матеріалу у рівноважний тепловий стан, та в результаті одержують значення температури частинок і потужності теплового потоку по висоті циліндричного об'єму, використовуючи аналітичний розв'язок нестационарного рівняння теплопровідності для суцільного середовища по висоті циліндричного об'єму у вигляді температурного поля та, накладаючи його на одержаний розв'язок зазначеної нестационарної дискретної задачі теплової поведінки циліндричного об'єму сипкого матеріалу, визначають ефективне значення коефіцієнта теплопровідності сипкого матеріалу за умови максимального значення коефіцієнта детермінації, обчислюють температурний градієнт на половині висоти циліндричного об'єму сипкого матеріалу в континуальному наближенні, на основі якого та результуючої потужності теплового потоку у верхній або нижній частині циліндричного об'єму сипкого матеріалу визначають ефективний коефіцієнт теплопровідності та ефективне значення ізобарної масової теплоємності.

Пропонований спосіб дає змогу визначити ефективні значення теплофізичних властивостей сипкого матеріалу довільного якісного й кількісного складу з проведенням мінімального обсягу складних і витратних натурних експериментальних досліджень з наступним числовим моделюванням процесу механотермічного стану досліджуваного сипкого матеріалу.

Так, для визначення ефективних значень теплофізичних властивостей сипкого матеріалу дотримуються такої послідовності дій.

Насамперед визначають кількість компонентів сипкого матеріалу, їхню істинну густину, коефіцієнт теплопровідності, ізобарну масову теплоємність, модуль пружності під час розтягу, коефіцієнт Пуассона, коефіцієнти внутрішнього тертя частинок компонентів сипкого матеріалу, а також гранулометричний склад кожного з компонентів сипкого матеріалу. При цьому для поширених у промисловості матеріалів їхні фізико-механічні властивості можна взяти з довідників, тому для певного сипкого матеріалу потрібно буде визначити лише гранулометричний склад кожного з його компонентів.

Потім числовим методом розв'язують динамічну дискретну задачу механічної поведінки сипкого матеріалу під час заповнення ним циліндричного об'єму під дією гравітаційних сил до стану механічної рівноваги за умови однакової температури, на підставі чого обчислюють насипну густину сипкого матеріалу за формулою

$$\rho_{\text{bulk}} = \frac{\sum_{m=1}^M \rho_m N_m V_m}{2\delta A}, \quad (1)$$

де ρ_m - істинна густина гранул m -го компонента, кг/м^3 ; N_m - кількість частинок m -го розміру, м^3 ; $V_m = \frac{4}{3}\pi r_m^3$ - об'єм частинок m -го розміру, м^3 ; r_m - радіус частинок m -го розміру, м ; M - кількість розмірів частинок у гранулометричному складі сипкого матеріалу; A - площа основи циліндричного об'єму, м^2 ; 2δ - висота циліндра, м .

Далі у верхній і нижній частинах циліндричного об'єму задають відмінні одна від одної значення температури T_{hot} і T_{cold} , відповідно, після чого розв'язують нестационарну дискретну задачу теплової поведінки циліндричного об'єму сипкого матеріалу в адіабатних умовах до моменту часу, меншого за час переходу сипкого матеріалу у рівноважний тепловий стан

$$m_{pi} c_{pi} \frac{dT_{pi}}{d\tau} = \sum_{\text{contacts } i-j} \dot{Q}_{pi-pj}, \quad (2)$$

де m_{pi} - маса i -ї частинки, кг ; c_{pi} - теплоємність i -ї частинки, $\text{Дж/(кг}\cdot\text{K)}$; T_{pi} - абсолютна температура i -ї частинки, K ; τ - час, с ; $\dot{Q}_{pi-pj} = h_{ci-j} \Delta T_{pi-pj}$ - кількість теплоти, що передається

крізь контакти між частинками i та j , Дж/с (Вт) ; $h_{ci-j} = \frac{4\lambda_{pi}\lambda_{pj}}{\lambda_{pi} + \lambda_{pj}} \sqrt{A_{\text{contact } i-j}}$ - коефіцієнт теплопередачі між частинками крізь їх контакти, Вт/К ; λ_{pi} - коефіцієнт теплопровідності i -ї частинки, $\text{Вт/(м}\cdot\text{K)}$; $A_{\text{contact } i-j}$ - площа контакту між частинками i та j , м^2 .

У результаті розв'язання рівняння (2) одержують значення температури частинок і потужності теплового потоку по висоті циліндричного об'єму.

Використовуючи аналітичний розв'язок нестационарного рівняння теплопровідності для суцільного середовища по висоті циліндричного об'єму у вигляді температурного поля

UA 137451 U

(наприклад, за джерелом [Лыков В.И. Теория теплопроводности. Москва: Высш. шк., 1967. 600 с.])

$$T(z, \tau) = T_c + (T_0 - T_c) \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{2}{\mu_n} \cos\left(\mu_n \frac{z}{\delta}\right) \exp(\mu_n^2 Fo), \quad (3)$$

де $\mu_n = (2n-1)\frac{\pi}{2}$; T_0 - початкова температура, К; T_c - температура стінки, К; δ - половина

- 5 висоти циліндра, м; $Fo = \frac{a\tau}{\delta^2}$ - число Фур'є; z - координата, спрямована по висоті циліндричного об'єму, м.

Потім, накладаючи розв'язок рівняння (3) на одержаний розв'язок зазначеної нестационарної дискретної задачі поведінки циліндричного об'єму сипкого матеріалу, визначають ефективне значення коефіцієнта теплопровідності сипкого матеріалу a_{eff} - за умови

- 10 максимального значення коефіцієнта детермінації

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (T_i^D - T_i)^2}{\sum_{i=1}^N (T_i^D - \bar{T}^D)^2}, \quad (4)$$

де N - кількість частинок на інтервалі $[0; +\delta]$; T_i^D - температури частинок сипкого матеріалу на інтервалі $[0; +\delta]$, визначені за розв'язком дискретного рівняння (2), К; T_i - континуальне поле

на інтервалі $[0; +\delta]$, отримане за залежністю (3), К; $\bar{T}^D = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N T_i^D$ - середнє арифметичне

- 15 значення температури, К.

Визначення градієнта температури на половині висоти циліндричного об'єму сипкого матеріалу в континуальному наближенні $\left. \frac{dT}{dz} \right|_{z=0+}$ можна отримати, диференціюючи рівняння (3)

$$\frac{dT(z, \tau)}{dz} = (T_0 - T_c) \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \frac{2}{\delta} \sin\left(\mu_n \frac{z}{\delta}\right) \exp(\mu_n^2 Fo). \quad (5)$$

- 20 Далі на основі визначеного з рівняння (5) градієнта температури та результуючої потужності теплового потоку у верхній або нижній частині циліндричного об'єму сипкого матеріалу

$q(0, \tau) = \frac{N(\tau)}{A}$ (тут $N(\tau)$ - потужність теплового потоку частинок сипкого матеріалу у верхній половині циліндричного об'єму, визначена за розв'язком дискретного рівняння (2), Вт) визначають ефективний коефіцієнт теплопровідності та ефективне значення ізобарної масової теплоємності за залежностями:

- 25 - ефективного коефіцієнта теплопровідності

$$\lambda_{eff} = - \frac{q(0, \tau)}{\left. \frac{dT}{dz} \right|_{z=0+}}; \quad (6)$$

- ефективного значення ізобарної масової теплоємності

$$c_{p\,eff} = \frac{\lambda_{eff}}{a_{eff} \rho_{bulk}}. \quad (7)$$

- 30 Під час визначення ефективних значень теплофізичних властивостей сипкого матеріалу циліндричний об'єм для заповнення сипким матеріалом бажано брати за умови його діаметра не менше від 20 величин еквівалентного розміру частинок найбільшої фракції сипкого матеріалу, а також співвідношення його висоти до діаметра від 0,5 до 1,5.

- 35 Аналіз механотермічного стану циліндричного об'єму для заповнення сипким матеріалом з діаметром не менше від 20 величин еквівалентного розміру частинок найбільшої фракції сипкого матеріалу, а також співвідношенням його висоти до діаметра від 0,5 до 1,5 найбільш прийнятне з точки зору як заповнення ним циліндричного об'єму під дією гравітаційних сил до стану механічної рівноваги, так і розв'язання вище зазначених рівнянь числовими методами.

Приклад визначення ефективних значень теплофізичних властивостей сипкого матеріалу.

UA 137451 U

Істинні значення фізичних властивостей гомогенного полідисперсного сипкого матеріалу: модуль пружності - $E=5,0$ МПа; коефіцієнт Пуассона - $\nu=0,45$; коефіцієнт тертя ковзання - $\mu_s=0,05$; коефіцієнт тертя кочення - $\mu_r=0,0$; густина - $\rho=2000$ кг/м³; коефіцієнт теплопровідності - $\lambda=5$ Вт/(м·К); масова ізобарна теплоємність - $c_p=500$ Дж/(кг·К).

- 5 Гранулометричний склад сипкого матеріалу: $r=2$ мм, 30 % (за об.), $r=4$ мм, 40 % (за об.), $r=5$ мм, 30 % (за об.).

Визначені відповідно до пропонованого способу за залежностями (6) і (7) ефективні значення теплофізичних властивостей сипкого матеріалу становлять:

- 10 - насипна густина $\rho=1562,72$ кг/м³;
 - ефективний коефіцієнт теплопровідності - $\lambda_{\text{eff}}=1,047$ Вт/(м·К);
 - ефективне значення ізобарної масової теплоємності $c_{p \text{ eff}}=522,51$ Дж/(кг·К).

- 15 Пропонований спосіб дає змогу визначити ефективні значення теплофізичних властивостей сипкого матеріалу довільного якісного й кількісного складу з проведенням мінімального обсягу складних і витратних натурних експериментальних досліджень безпосередньо на сипкому матеріалі, використовуючи лише результати допоміжного натурального експерименту з наступним числовим моделюванням процесу механотермічного стану досліджуваного сипкого матеріалу.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

- 20 Спосіб визначення ефективних значень теплофізичних властивостей сипкого матеріалу, за якого визначають істинні теплофізичні властивості сипкого матеріалу, розміри його частинок, після чого обчислюють ефективні значення теплофізичних властивостей сипкого матеріалу, який **відрізняється** тим, що визначають кількість компонентів сипкого матеріалу, їхню істинну густину, коефіцієнт теплопровідності, ізобарну масову теплоємність, модуль пружності під час розтягу, коефіцієнт Пуассона, коефіцієнти внутрішнього тертя частинок компонентів сипкого матеріалу, а також гранулометричний склад кожного з компонентів сипкого матеріалу, після чого числовим методом розв'язують динамічну дискретну задачу механічної поведінки сипкого матеріалу під час заповнення ним циліндричного об'єму під дією гравітаційних сил до стану механічної рівноваги, обчислюють насипну густину, у верхній і нижній частинах циліндричного об'єму задають відмінні одне від одного значення температури, розв'язують нестационарну дискретну задачу теплової поведінки циліндричного об'єму сипкого матеріалу в адіабатних умовах до моменту часу, меншого за час переходу сипкого матеріалу у рівноважний тепловий стан, та в результаті одержують значення температури частинок і потужності теплового потоку по висоті циліндричного об'єму, використовуючи аналітичний розв'язок нестационарного рівняння теплопровідності для суцільного середовища по висоті циліндричного об'єму у вигляді температурного поля та, накладаючи його на одержаний розв'язок зазначеної нестационарної дискретної задачі теплової поведінки циліндричного об'єму сипкого матеріалу, визначають ефективне значення коефіцієнта температуропровідності сипкого матеріалу за умови максимального значення коефіцієнта детермінації, обчислюють температурний градієнт на половині висоти циліндричного об'єму сипкого матеріалу в континуальному наближенні, на основі якого та результуючої потужності теплового потоку у верхній або нижній частині циліндричного об'єму сипкого матеріалу визначають ефективний коефіцієнт теплопровідності та ефективне значення ізобарної масової теплоємності.

Комп'ютерна верстка Г. Паяльніков

Міністерство розвитку економіки, торгівлі та сільського господарства України,
 вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601